ANNALES

DE

CHIMIE ANALYTIQUE

PARIS. IMPRIMERIE ÉDOUARD DURUY, 22, RUE DUSSOUBS.

ANNALES
DE
CHIMIE ANALYTIQUE

APPLIQUÉE

à l'Industrie, à l'Agriculture, à la Pharmacie
et à la Biologie

PUBLIÉES SOUS LE PATRONAGE DU

SYNDICAT CENTRAL DES CHIMISTES ET ESSAYEURS DE FRANCE

Paraissant le 1er et le 15 de chaque mois.

DIRECTEUR :

C. CRINON

Directeur du **Répertoire de pharmacie.**

COLLABORATEURS :

BAYRAC.
M. BOYMOND.
H. CORMIMBŒUF.
Ed. DELLE.
A. DOMERGUE.
Ch. FRANCHE.
Ed. GOUTAL.
F. JEAN.
LASNE.
MAGNIER DE LA SOURCE.
MERCIER.
MONTPELLIER.
PEYTOUREAU.
PORTES.
DE ROCHEFONTAINE.
SCHIRMER.
SCHLUMBERGER.
SOREL.
TRILLAT.
P. TRUCHOT.
VICARIO.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION :

X. ROCQUES

Ex-Chimiste principal du Laboratoire municipal de Paris.

PREMIÈRE ANNÉE — TOME PREMIER

PARIS

45 — RUE TURENNE — 45

1896

ERRATA

1° Le prix de 40 francs, indiqué page 223, pour chacun des 2 volumes du *Traité de chimie organique appliquée* de Joannis, est le prix des 2 volumes réunis.

2° Page 160, ligne 38, au lieu de : *on verse 500 cc.*, lire : *on verse 50 cc.*

ANNALES DE CHIMIE ANALYTIQUE

Année 1896.

Cédant aux sollicitations de mes collègues du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, je prends la direction du journal qui doit être l'organe de ce Syndicat et qui doit servir de trait d'union entre tous ses membres. En assumant une tâche aussi lourde, dont je ne me dissimule nullement les difficultés, j'ai compté sur la bienveillance et le dévouement de tous. Mon seul programme consiste à présenter aux lecteurs un journal les tenant au courant de tous les travaux concernant l'analyse chimique qui sont publiés en France et à l'étranger. Pour cela, j'ai confié la rédaction de ce nouveau Recueil à un secrétaire de rédaction expérimenté et compétent, M. Rocques, qui a été agréé par le Syndicat des Chimistes, le 9 décembre 1895. D'autre part, je me suis assuré le concours d'un certain nombre de collaborateurs, dont les noms sont bien connus des chimistes; le choix de ces collaborateurs s'est porté aussi bien sur les membres du Syndicat des chimistes qu'en dehors de ce Syndicat.

De mon côté, je suis résolu à faire le nécessaire pour donner aux Annales de Chimie analytique *autant d'intérêt que possible, mais les lecteurs de ce Recueil ne doivent pas perdre de vue qu'ils peuvent beaucoup pour m'aider à atteindre ce but. M. Rocques et moi-même serons très heureux d'ouvrir les colonnes de notre journal à ceux d'entre eux qui voudraient bien nous adresser soit quelque travail original, soit quelques observations sur les procédés d'analyse publiés. En nous signalant les remarques qu'ils auraient pu faire au cours de leurs opérations de laboratoire, ils rendront assurément service à leurs confrères.*

C. Crinon.

Exceptionnellement, ce premier numéro comprend 24 pages, au lieu de 20.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse de la gutta-percha,

Par M. J.-A. MONTPELLIER.

La gutta-percha est formée par la réunion de trois principes immédiats :

1° La *gutta*, qui réunit les propriétés utiles de la gutta-percha et est, dans les bonnes qualités, le plus abondant des trois principes immédiats. Elle entre pour une proportion de 40 à 85 pour 100 dans la composition du produit naturel épuré ;

2° La *fluavile*, qui est une résine jaune, solide, amorphe, diaphane, dure et cassante. C'est la gutta à son premier degré d'oxydation ;

3° L'*albane*, résine blanche cristallisée, qui n'est autre chose que la gutta complètement oxydée.

La méthode d'analyse que j'ai imaginée est basée sur les différences qui existent dans les propriétés des trois principes immédiats dont est formée la gutta-percha.

On sait que l'air et la lumière agissent sur la gutta-percha et lui font perdre, plus ou moins rapidement, les qualités qui la font rechercher pour les diverses applications qu'elle a reçues. Cette altération est le résultat d'une oxydation qui transforme la *gutta* en résines : *fluavile* et *albane*.

Il y a donc intérêt à doser, dans une gutta-percha commerciale, la quantité de gutta pure qu'elle contient, puisque c'est cette substance qui lui communique ses qualités et lui donne de la valeur. Moins une gutta-percha sera oxydée, autrement dit résinifiée, plus longue sera sa durée, et c'est un point essentiel dans certaines applications, la fabrication des câbles télégraphiques, par exemple.

En dehors de l'action de l'air et de la lumière, il est une autre cause d'oxydation qui intervient pour activer l'altération de la gutta-percha. C'est la quantité d'eau que renferme toujours, dans des proportions très variables, le produit manufacturé, par suite de diverses opérations qu'il a dû subir.

Le dosage de l'eau est donc très important et a sa valeur dans l'appréciation que peut formuler le chimiste à la suite d'une analyse.

Enfin, il est essentiel de pouvoir se rendre compte de la manière dont le nettoyage du produit brut a été effectué et en même temps de s'assurer que des matières étrangères n'ont pas été ajoutées dans un but de fraude.

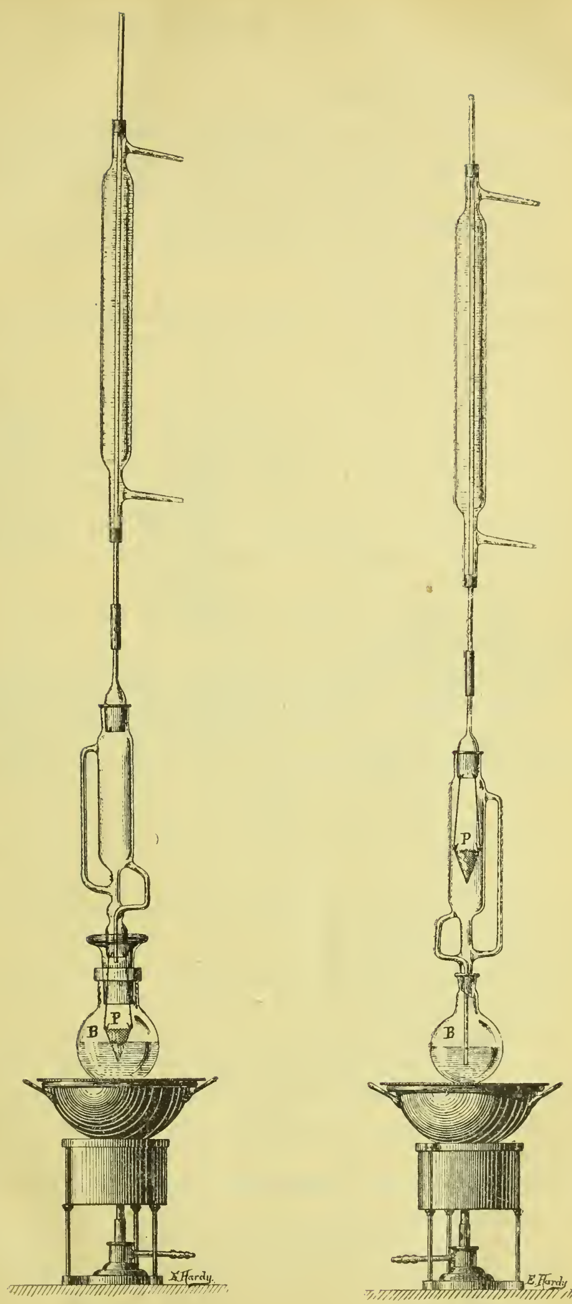


Fig. 1.

Fig. 2.

Pour effectuer une analyse complète, il faut rechercher :

1° La quantité de gutta pure et de résines : fluavile et albane ;
2° La quantité d'eau ;
3° La quantité d'impuretés.

DOSAGE DE LA GUTTA PURE ET DES RÉSINES. — La fluavile et l'albane étant solubles dans l'alcool absolu bouillant, tandis que la gutta est insoluble dans ce véhicule, il suffit d'épuiser l'échantillon par ce dissolvant pour effectuer la séparation.

Cette opération se fait très facilement dans les appareils que représentent les figures 1 et 2.

L'échantillon à examiner, découpé en petits fragments et pesé (0 gr. 5 à 1 gr.), est placé dans un filtre taré supporté par un cône en toile de platine P (*fig.* 1).

Pendant la première partie de l'opération, le cône P est suspendu dans le ballon B à moitié rempli d'alcool. Le cône P est placé de manière à plonger à moitié dans le liquide.

Le ballon est chauffé au bain de sable à l'aide d'un bec Bunsen, et les vapeurs d'alcool, qui se condensent dans un tube de Soxhlet et dans un réfrigérant de Liebig monté à reflux, retombent dans le ballon.

Au bout de cinq ou six heures d'ébullition, on éteint le feu et on laisse refroidir l'appareil.

On procède alors à la seconde partie de l'opération, à l'aide de l'appareil que montre la figure 2 et qui ne diffère du précédent que par la forme du ballon B. Cette seconde opération a pour but de laver la gutta et d'enlever les dernières traces de résine. A cet effet, le cône en platine P est suspendu à l'intérieur du tube de Soxhlet. Les vapeurs d'alcool condensées dans le réfrigérant retombent dans le cône P et, d'autre part, il se trouve constamment entouré de vapeurs d'alcool. Dans ces conditions, le peu de fluavile et d'albane qui pouvait rester dans la gutta est facilement entraîné par le dissolvant.

On maintient l'ébullition pendant cinq ou six heures, et on laisse refroidir l'appareil.

Les résines étant entièrement dissoutes, il ne reste sur le filtre que la gutta pure et les impuretés, que l'on dose par une opération spéciale. Il n'y a plus alors qu'à sécher le filtre à 100 degrés dans un courant d'acide carbonique, afin d'éviter l'oxydation de la gutta.

La figure 3 représente l'appareil que j'ai disposé à cet effet.

Il se compose d'un ballon spécial à large ouverture, servant d'étuve et muni d'une tubulure latérale. Il est fermé par un gros bouchon de liége percé de deux trous. L'un donne passage au thermomètre, l'autre au tube amenant l'acide carbonique. Un creuset

de platine ou de porcelaine de Saxe, suspendu à l'intérieur du ballon, contient l'échantillon à dessécher. L'eau qui s'évapore, entraînée par le courant d'acide carbonique sec, sort par un tube fixé à la tubulure latérale du ballon et arrive dans des tubes en U contenant de la ponce sulfurique qui la retiennent. Un tube de Liebig à cinq boules, contenant de l'acide sulfurique pur, fait suite aux tubes en U et empêche la rentrée de l'air humide lorsque l'appareil n'est plus chauffé; il permet, en outre, de contrôler la vitesse du dégagement d'acide carbonique.

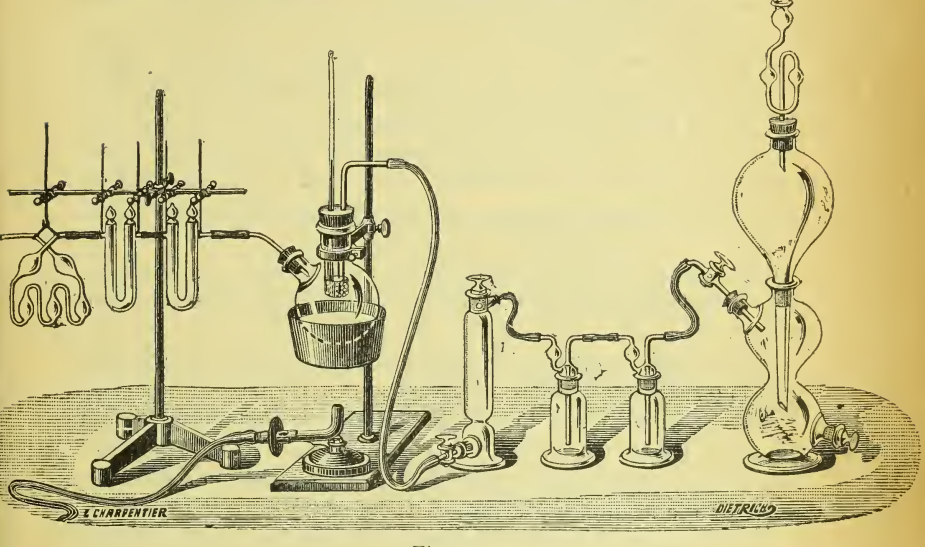


Fig. 3.

Le ballon plonge dans un bain d'huile chauffé par un petit bec Bunsen.

L'acide carbonique obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur des fragments de marbre blanc, est produit dans un appareil de Kipp, suivi de flacons laveurs contenant, le premier une dissolution de bicarbonate de potasse destinée à arrêter l'acide chlorhydrique entraîné, le second, de l'acide sulfurique à 66° pour dessécher le gaz. Pour plus de précaution, une éprouvette à dessécher les gaz, remplie de ponce sulfurique, est placée entre le flacon laveur et le ballon.

On laisse l'appareil fonctionner pendant cinq ou six heures, et, au bout de ce temps, le filtre contenant la gutta est retiré et pesé.

La perte de poids subie par l'échantillon correspond à la quantité de résines (albane et fluavile) dissoutes par l'alcool bouillant, augmentée du poids de l'eau qu'un dosage spécial fait connaître.

En retranchant le poids de cette dernière, on obtient celui de la fluavile et de l'albane réunies.

Séparation de l'albane et de la fluavile. — La séparation de l'albane et de la fluavile présente de très grandes difficultés et ne peut être effectuée d'un façon complète.

Il peut être parfois intéressant de connaître approximativement les proportions de chacune de ces résines contenues dans une gutta-percha.

A cet effet, on prend 5 gr. de gutta-percha que l'on traite par l'alcool absolu bouillant à l'aide de l'appareil qui sert à effectuer le dosage des résines.

L'opération terminée, on retire le filtre contenant la gutta pure et on évapore à une douce chaleur la dissolution alcoolique, jusqu'à ce que son volume soit suffisamment réduit pour que l'albane ne puisse plus rester en dissolution. Par refroidissement, l'albane se dépose en cristallisant, tandis que la fluavile reste en dissolution et communique au dissolvant une coloration jaune paille.

On recueille l'albane avec toutes les précautions habituelles ; on la met dans un filtre taré et on sèche à l'étuve à basse température.

La quantité de fluavile se déduit par différence, connaissant déjà la quantité totale des deux résines.

Dosage de l'eau. — Le dosage de l'eau se fait en chauffant un poids connu de l'échantillon à examiner (1 gramme) aux températures comprises entre 100 et 110 degrés. La perte de poids donne la quantité d'eau.

C'est le procédé habituellement suivi dans les analyses chimiques ; mais, dans le cas particulier qui nous occupe, il faut tenir compte de ce fait que la gutta-percha, chauffée au contact de l'air, s'oxyde assez rapidement, ce qui donne lieu à une augmentation de poids qui peut dépasser celui de l'eau évaporée.

On évite cet inconvénient en chauffant la gutta-percha dans un courant de gaz inerte : acide carbonique ou azote.

A cet effet, on utilise l'appareil représenté par la figure 3 et dont la description a été donnée ci-dessus.

Pour obtenir la dessiccation complète de l'échantillon de gutta-percha, il faut faire fonctionner l'appareil pendant six ou sept heures.

Dosage des impuretés. — Ce dosage nécessite deux opérations identiques à celles qui ont été décrites pour le dosage des résines. Ce sont les mêmes appareils (*fig.* 1 et 2) qui sont utilisés. Il n'y a que le dissolvant qui change ; au lieu d'alcool absolu, on prend du chloroforme pur. En outre, au lieu de chauffer au bain de sable, on se sert d'un bain-marie à niveau constant.

L'échantillon sur lequel on opère ne doit pas dépasser 1 gr. ; il est introduit dans un filtre taré, placé lui-même dans un cône en toile de platine.

Sous l'action d'une faible chaleur, le chloroforme se vaporise et dissout la gutta pure, ainsi que les résines. Cette dissolution, passant à travers le filtre, s'écoule dans le ballon.

Après le lavage, qui constitue la seconde partie de l'opération, il ne reste plus sur le filtre que les impuretés, qui sont pesées après dessiccation dans l'étuve à acide carbonique (*fig*. 3).

Dosage des cendres. — Le dosage des cendres s'effectue en incinérant un poids connu de gutta-percha dans une capsule de platine ou de porcelaine.

La gutta-percha, comme toutes les substances organiques, contient toujours une très petite quantité de matières minérales, qui ne dépasse jamais 0.5 pour 100.

Sur la détermination de l'extrait sec du vin ;

Par M. L. MAGNIER DE LA SOURCE.

Il y a près de vingt ans, j'ai appelé l'attention des chimistes-œnologues sur les avantages que présente la détermination à froid, dans le vide, de l'extrait sec du vin (1).

Mon maître et ami, M. le professeur Armand Gautier, voulut bien expérimenter cette méthode et se montra fort satisfait des résultats obtenus.

Je m'appliquai dès lors à préciser les conditions dans lesquelles devaient se placer les chimistes désireux d'obtenir des poids toujours comparables les uns aux autres, et les avantages du procédé furent bientôt reconnus si évidents, que la détermination de l'extrait dans le vide devint l'une des données indispensables de toute analyse complète du vin.

Malheureusement, cette donnée ne peut guère être obtenue que dans un laboratoire ; elle nécessite, en effet, l'emploi de cloches à vide, de trompes ou de machines pneumatiques, et ne saurait, par suite, figurer sur la liste de celles que peut se procurer soit un négociant instruit et déjà bien outillé, soit un pharmacien de province.

La modification que je propose aujourd'hui a pour but de remédier à cet état de choses, et de réduire à sa plus simple expression le matériel nécessaire à la détermination des extraits obtenus sans le concours de la chaleur.

Un trébuchet accusant nettement le milligramme, une cloche reposant sur un plan de verre, quelques vases cylindriques de 5 centimètres de diamètre sur 2 de hauteur, une pipette, un

(1) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, tome XXVI, p. 188.

flacon d'acide sulfurique et un peu d'acide phosphorique anhydre suffiront désormais à ceux qui ne disposent pas des moyens de faire le vide, et sans que l'exactitude des résultats ait à en souffrir le moins du monde.

Les conditions généralement adoptées aujourd'hui, lorsqu'on veut déterminer l'extrait dans le vide sont les suivantes : soumettre à l'évaporation 10 centimètres cubes de vin dans un vase à extrait de 5 centimètres de diamètre et peser, après dessiccation parfaite, sur l'acide sulfurique d'abord, ensuite sur l'acide phosphorique anhydre ; d'où nécessité de faire deux fois le vide — L'ensemble de ces opérations demande quatre à cinq jours au minimum (1).

Si, au lieu d'opérer sur 10 centimètres cubes de vin, on introduit seulement 5 centimètres cubes de ce liquide dans le vase à extrait, et si l'on place ce vase sous une cloche, en présence d'acide sulfurique concentré, *mais sans faire le vide*, le résidu, au bout de trois jours au plus, est déjà séparé et relativement sec. Il suffit alors d'enlever le cristallisoir renfermant l'acide sulfurique et de le remplacer par une soucoupe sur laquelle on a étendu un peu d'acide phosphorique anhydre.

Deux jours suffisent pour achever la dessiccation.

Il n'y a plus qu'à peser le vase à extrait, dont la tare est déterminée à l'avance, et le poids trouvé ne diffère pas sensiblement de celui qu'aurait obtenu un autre observateur opérant sur 10 centimètres cubes du même vin et s'aidant du vide pour hâter l'évaporation.

Voici quelques exemples, pris au hasard, dans mes notes de laboratoire. Ils sont d'autant plus instructifs et plus probants qu'au lieu de donner les chiffres obtenus par le même opérateur dans le vide et dans l'air sec, je donne, dans la première colonne, les poids trouvés dans le vide par un de mes collègues opérant dans le vide sur 10 centimètres cubes, et dans la seconde les poids trouvés par moi en opérant dans l'air sec sur 5 centimètres cubes des mêmes vins.

Tous les résultats sont rapportés au litre.

Extraits sur 10 centimètres cubes dans le vide après deux jours sur $H^2 S O^4$ et deux jours sur $Ph^2 O^5$.	Extraits sur 5 centimètres cubes dans l'air sec après trois jours sur $H^2 S O^4$ et deux jours sur $Ph^2 O^5$.
22 gr. 80	22 gr. 54
30 10	30 »
26 »	26 60
22 80	22 30
27 20	27 20
30 90	31 20
40 »	39 40
18 80	19 10

(1) Au Laboratoire municipal de Paris, où l'on dispose d'un outillage très perfectionné, quatre jours sont reconnus nécessaires. (*Encyclopédie chimique*, tome X).

On m'objectera peut-être que le volume de 5 centimètres cubes est bien faible et qu'une erreur, si légère soit-elle, dans la tare du vase à extrait ou dans la pesée du résidu, deviendra considérable si elle est multipliée par 200.

Admettons, si l'on veut, que l'erreur soit de 1 milligramme dans chaque pesée et que les deux erreurs s'ajoutent.

L'extrait subira, de ce chef, une altération de poids de :

$$0 \text{ gr. } 002 \times 200 = 0 \text{ gr. } 40.$$

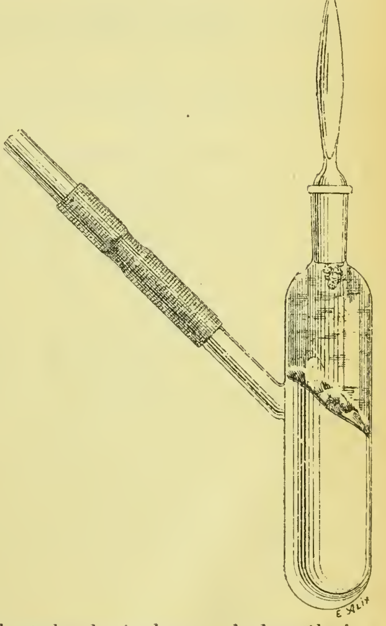
Avec un peu d'attention, cette limite ne sera jamais atteinte. On pourra donc, dans tous les cas, considérer l'extrait comme exact à un demi-gramme près, ce qui, dans la pratique, est toujours suffisant.

Appareil pour la culture des microbes anaérobies ;

Par M. Ferdinand JEAN.

Dans l'analyse bactériologique des eaux, il est nécessaire de cultiver les microbes anaérobies, parce que beaucoup de ces micro-organismes, tels que ceux du tétanos, de l'œdème malin, du charbon, du vibrion septique, etc., sont pathogènes et qu'il est important d'en effectuer la recherche.

La recherche des microbes anaérobies est parfois difficile, et, jusqu'à présent, les appareils qui servent à les obtenir en culture sur milieu solide étaient assez compliqués.



L'appareil que j'emploie pour ces cultures est constitué par un tube à essai de 15 millimètres de diamètre et de 12 à 13 centimètres de longueur, dont l'orifice rétréci est fermé par un bouchon à l'émeri à base conique. Un petit tube de verre, dont l'extrémité est effilée et fermée à la lampe, est soudé à la moitié de la longueur du tube principal, de façon à former avec celui-ci un angle d'environ 25 degrés.

Le tube débouché étant maintenu verticalement, on le remplit jusqu'à 2 centimètres du tube latéral avec de la gélatine nutritive liquéfiée, puis on le chauffe dans un bain d'eau saturée de sel marin pour stériliser tout l'appareil.

Après quelques minutes d'ébullition, et alors que la vapeur d'eau sort abondamment du tube, on le ferme avec son bouchon, préalablement enduit de vaseline et stérilisé à l'étuve, et on le retire rapidement du bain salé.

On place alors le tube sur un petit support, dans une position inclinée, l'orifice du tube en bas, et l'on solidifie la gélatine avec de l'eau froide.

Au moment d'ensemencer le tube, on le raccorde par le petit tube, au moyen d'un tube de caoutchouc, stérilisé au sublimé, avec une cloche tubulée remplie d'hydrogène ; puis, à l'aide d'une pince, on brise l'extrémité effilée du tube de verre. Le tube étant rempli d'hydrogène, on pince le tube de caoutchouc, on détache la cloche à l'hydrogène, et on ferme rapidement le tube de caoutchouc avec une baguette de verre stérilisée au sublimé, ou avec une pince de Mohr.

Pour ensemencer la gélatine, on retire avec précaution le bouchon à l'émeri et l'on introduit la culture en piqûre à l'aide d'un fil de platine, sans traverser la couche supérieure de gélatine, puis on ferme le tube avec son bouchon.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Analyse de l'aluminium et de ses alliages. — M. H. MOISSAN (*Comptes rendus*, 1895, p. 851).— On doit d'abord rechercher si l'aluminium contient du cuivre. Pour cela, on fait dissoudre 2 gr. environ de métal dans HCl étendu d'eau, et on fait passer dans la solution un courant de H^2S. S'il y a très peu de cuivre, il faut chauffer la liqueur et la maintenir tiède pendant quelques heures. On filtre et on cherche le cuivre dans le précipité.

1° *Aluminium sans cuivre. Dosage du silicium.* — 3 gr. environ de métal sont attaqués par HCl pur au 1/10e. S'il y a un résidu gris, on le recueille et on l'attaque par une petite quantité de carbonate de soude en fusion, dans un creuset de platine. Le contenu du creuset est repris par HCl étendu et la solution est réunie à la première; on évapore ; on dessèche au bain-marie dans une capsule de porcelaine. La capsule est placée pendant douze heures dans une étuve chauffée à 125 degrés, de manière à éliminer totalement HCl. On gratte de temps en temps les parois de la capsule avec une spatule de platine, et on écrase les grumeaux avec un pilon en agate; on reprend par l'eau distillée tiède légèrement additionnée d'HCl; on fait bouillir quelques moments, et on recueille la silice, qu'on sèche, calcine et pèse.

Dosage de l'aluminium et du fer. — La liqueur provenant du dosage ci-dessus est étendue au volume de 500 c. c.; on prend 25 c. c. de cette solution, représentant environ 0 gr. 15 de métal. On neutralise à froid par l'ammoniaque, et on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque. On laisse le mélange en digestion pendant une heure; puis on recueille le précipité, qu'on lave, sèche, calcine et pèse. On obtient le poids total de l'oxyde de fer et de l'alumine.

Pour doser le fer, on prend 250 c. c. de la solution primitive, qu'on concentre à environ 100 c. c.; on ajoute de la potasse caustique, *bien exempte de silice*, en quantité suffisante pour redissoudre l'alumine. On maintient le mélange pendant dix minutes à une température voisine de l'ébullition. On lave cinq ou six fois le précipité dans HCl étendu; on précipite à nouveau par la potasse. On redissout une seconde fois le précipité, mais cette fois on précipite le fer par l'ammoniaque. L'oxyde de fer est filtré, lavé, séché, calciné et pesé; on retranche ce poids du poids des deux oxydes, et on a, par différence, l'alumine.

Dosage du sodium. — Méthode basée sur ce que l'azotate d'aluminium se décompose à une température inférieure à celle de l'azotate de sodium.

On prend 5 gr. d'aluminium en limaille ou en lames; on les place dans un petit vase conique, et on les attaque à une douce chaleur par AzO^3H étendu de son volume d'eau. En disposant un petit entonnoir sur le vase conique, on retient le liquide entraîné par le dégagement gazeux.

On concentre la solution au bain-marie, dans une capsule de platine; puis on évapore à sec au bain de sable. On pulvérise le résidu au moyen d'un pilon d'agate. On chauffe à une température inférieure au point de fusion de l'azotate de sodium, jusqu'à ce que tout dégagement de vapeurs nitreuses ait cessé; on reprend par l'eau bouillante; on lave trois ou quatre fois l'alumine par décantation. Les eaux de lavage, additionnées de quelques gouttes d'AzO^3H, sont évaporées à sec. On reprend trois fois par l'eau bouillante, de manière à éliminer chaque fois une nouvelle quantité d'alumine qui se trouvait mélangée à l'azotate alcalin. Finalement, on traite par l'eau bouillante, on filtre, on ajoute HCl pur et on évapore à sec. On chauffe à 300 degrés pour chasser toute trace d'acide; on redissout le chlorure, et on dose le chlore à l'état de chlorure d'argent. On déduit de ce poids la quantité de sodium.

Dosage du carbone. — 2 gr. de métal en copeaux ou en limaille sont triturés dans un mortier avec 10 à 15 gr. de bichlorure de mercure en poudre et d'un peu d'eau. On évapore au bain-marie dans une capsule, puis on place le mélange dans une nacelle de

porcelaine, qu'on chauffe dans un courant d'hydrogène pur. On place ensuite cette nacelle dans un tube de verre de Bohème, qu'on chauffe au rouge et dans lequel on fait passer un courant d'oxygène bien exempt de CO^2. On fait passer le courant gazeux à travers un tube de Liebig contenant une solution de KOH et deux tubes en U remplis de fragments de KOH fondue. Par l'augmentation de poids de ces divers tubes, on obtient CO^2 et par suite la quantité de carbone.

2° *Analyse des alliages de cuivre et d'aluminium. Dosage du cuivre.* — On dissout 0 gr. 5 de métal dans AzO^3H bien exempt de Cl; on étend à 50 c. c. et on dose le cuivre par électrolyse. L'intensité du courant étant de 0.1 ampère, il faut six heures à 60 degrés et vingt-quatre heures à froid. Le cuivre, lavé et séché, est pesé à l'état métallique.

Dosage du silicium, de l'aluminium et du fer. — On élimine d'abord le cuivre par l'hydrogène sulfuré, puis on opère comme précédemment.

Exemple d'analyse : Aluminium de Pittsburg.

Aluminium	98.82
Fer	0.27
Silicium.	0.15
Cuivre	0.35
Sodium.	0.10
Carbone.	0.41
Azote.	traces
Titane	traces
Soufre	neant
	100.10

X. R.

Appréciation de la valeur boulangère des farines.— Dosage des débris d'enveloppe et de germe. — M. AIMÉ GIRARD (*Comptes rendus*, décembre 1895, p. 858). — Il faut d'abord séparer ces débris de l'amidon et du gluten. Pour cela, on met 10 gr. de farine en pâton avec de l'eau tiède; on abandonne celui-ci au repos pendant une demi-heure, puis on malaxe sous un filet d'eau, comme pour le dosage habituel du gluten.

Les débris sont entraînés dans l'eau avec l'amidon. On fait tomber le tout sur un tamis de soie n° 220, qui laisse passer l'amidon et retient les débris.

On pourrait recueillir et peser ces débris, mais on n'aurait ainsi qu'une appréciation insuffisante, la quantité de ces débris étant moins intéressante à connaître que leur nature. En effet, les débris du péricarpe, ceux du testa et les barbes qui hérissent le sommet des grains sont inertes, mais ne nuisent pas à la qualité du pain, tandis que les débris de la membrane interne du

tégument séminal et les fragments du germe contiennent la céréaline et l'huile, nuisibles à la qualité du pain.

M. Aimé Girard préfère procéder au dénombrement de ces débris au microscope et en se servant de cellules de 1/10e de millimètre de profondeur, construites par Nachet, et dont le fond est quadrillé en millimètres, de sorte que chaque carré représente la projection horizontale de 1/10e de millimètre cube.

Les débris ayant été recueillis sur un petit filtre en soie n° 220, on essore soigneusement ce filtre entre des feuilles de papier buvard, on place les débris dans un petit verre gradué et on les recouvre, suivant leur abondance, de un ou plusieurs c. c. d'un liquide visqueux formé de parties égales de glycérine et de sirop de glucose cristal. Au moyen d'une baguette de verre, on mélange doucement les débris avec le liquide, et, quand la répartition est parfaite, on dépose une goutte de magma sur le fond quadrillé de la cellule. On examine au microscope avec un grossissement de 60 à 80 diamètres.

Portant d'abord son attention sur un premier carré, l'observateur appelle successivement les divers débris qu'il y rencontre, en qualifiant individuellement chacun d'eux, tandis qu'un aide les inscrit exactement. Il examine successivement dix carrés. La somme des débris de chaque sorte ainsi reconnus représente le nombre qu'en contient 1 millimètre cube du mélange et par suite 1 milligramme de farine. Ordinairement, les débris se répartissent en nombre à peu près égal dans les carrés.

	Mouture aux cylindres				Mouture par meules	
Taux d'extraction	45 0/0	60 0/0	70 0/0	80 0/0	65-70 0/0	65-70 0/0
Farines	fleur supérieure	farine 1re	farine 2e	farine 3e	Ardèche	Nièvre
Débris inactifs.						
Péricarpe . .	1.800	3.700	6.900	10.000	4.900	4.700
Testa	300	1.700	2.400	3.500	900	1.400
Barbes	400	900	4.500	5.600	4.400	6.600
TOTAL. .	2.500	6.300	13.800	19.100	10.200	12.700
Débris actifs.						
Sons entiers. .	néant	néant	6.100	6.500	700	2.600
Membranes . .	700	3.600	8.200	10.900	4.900	4.600
Germes	200	800	4.200	7.600	2.900	2.400
TOTAL. .	900	4.400	18.500	25.000	8.500	9.600
TOTAL GÉNÉRAL .	3.400	10.700	32.300	44.100	18.700	22.300

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche et dosage de l'arsenic. — C. FRIEDHEIM ET P. MICHAELIS (*Zetschrift für analytische Chemie*, 1895, p. 505). — Dans un important mémoire de plus de 40 pages, les auteurs étudient, avec un soin méticuleux, les différentes méthodes de dosage de l'arsenic.

Ils apportent, à l'appui de leurs critiques, les très nombreux résultats d'analyses effectuées par eux.

Le procédé *Bunsen* ne donne pas des chiffres exacts. L'*arséniate ammoniaco-magnésien* formé est dissous dans l'acide nitrique; la solution évaporée et le résidu chauffé au rouge vif. Cette évaporation et cette calcination sont la cause de pertes d'arsenic, par suite de décomposition partielle et de volatilisation. Il faudrait maintenir une température assez basse pour éviter cet inconvénient, température qu'il n'est pas facile de limiter dans la pratique.

La détermination de l'arsenic à l'état de AsS^3 donne des résultats trop élevés, en raison de la présence d'un excès de soufre, qui s'y trouve sans doute à l'état d'H^2S et que ne peut enlever le sulfure de carbone.

Le procédé *Classen et Ludwig*, d'après lequel l'arsenic, amené à l'état de chlorure d'arsenic par distillation avec du protochlorure de fer et de l'acide chlorhydrique, est ensuite transformé en AsS^3, sur lequel on dose le soufre à l'état d'SO^4H^2 après oxydation, donne des résultats peu exacts, surtout en raison de ce fait que le *sulfure d'arsenic humide* retient beaucoup plus d'H^2S que sa combinaison sèche.

De même, la solution de AsS^3 dans AzH^4O, suivie de l'évaporation du liquide, n'est pas recommandable. La transformation de AsS^3 en AsO^3 par oxydation au moyen de l'acide nitrique et la séparation de As par le *sulfate de magnésie* fournissent un résultat trop élevé, par suite d'entraînement de sulfate basique.

La méthode de *Bäckström*, basée sur la transformation de AsS^3 en AsO^5 par l'acide nitrique, donne des chiffres trop forts, parce que le résidu contient de l'*acide sulfurique* (provenant de l'oxydation du sulfure). Celui-ci est encore stable à la température de 330 degrés, alors que AsO^5 se volatilise en raison même de son impureté.

Les auteurs recommandent, enfin, le procédé suivant, comme donnant des résultats très exacts, ainsi qu'il ressort des nombreux essais qu'ils citent à l'appui ; il est basé, comme celui de Bunsen, sur la transformation de l'arsenic en *arséniate ammoniaco-magnésien :*

0 gr. 25 à 0 gr. 35 d'acide arsénique sont dissous dans 100 c. c. d'eau ; on ajoute à la solution 10 c. c. d'AzH^4O (D=0.96), 20 c. c. de solution de chlorure de magnésium et le tiers du volume d'alcool.

Après un repos de quarante-huit heures, le précipité est filtré et lavé avec le mélange suivant : alcool fort, 2 volumes ; ammoniaque, 1 volume ; eau, 3 volumes, aussi longtemps qu'il est nécessaire pour que le liquide filtré ne donne plus aucune réaction du chlore, après acidification par AzO^3H. Le précipité est desséché à 100-110 degrés. (Le filtratum et les eaux de lavage ne doivent donner aucun louche par H^2S.)

Le précipité est ensuite placé dans un creuset de Rose, chauffé au rouge avec précautions sur un brûleur Bunsen, en même temps qu'il est exposé à l'action oxydante de l'air, et, finalement, calciné avec un brûleur de Sechs, jusqu'à poids constant, ce qui nécessite d'ordinaire un quart d'heure à une demi-heure.

C. F.

Recherche toxicologique de la strychnine. — M. ALLERTON S. CUSHMAN (*Chem. News*, 1895). — Le contenu de l'estomac et de l'intestin, réduit en petits fragments, est mis à digérer dans l'eau acidulée par l'acide acétique, jeté sur une mousseline et filtré clair. Le filtratum, évaporé à consistance d'extrait, est additionné d'alcool, chauffé dix minutes en agitant et abandonné au repos. On répète cet épuisement ; on évapore les solutions réunies ; on reprend le résidu avec de l'eau acidulée par l'acide acétique et on agite avec de l'éther acétique pur, jusqu'à ce que, à l'évaporation, il ne reste aucun résidu de matière extractive.

La liqueur aqueuse et acide est débarrassée de l'éther acétique, rendue faiblement alcaline par le carbonate de soude et de nouveau agitée avec l'éther acétique, après l'évaporation duquel la strychnine reste presque pure.

Pour la purifier davantage, on la dissout dans un peu d'acide acétique étendu ; on filtre, s'il est nécessaire ; on étend à environ 30 c. c. et on agite plusieurs fois avec une égale quantité d'un mélange d'éther et de chloroforme par parties égales. On alcalinise ensuite par l'ammoniaque, et on recommence l'agitation. On sépare l'éther et le chloroforme ; on les verse goutte à goutte dans une capsule de verre, et on évapore lentement au bain-marie, après quoi on peut peser le résidu comme strychnine.

C. F.

De l'importance des ptomaïnes dans les recherches toxicologiques. — M. VEY (*Druggist Circular*, 39, p. 33). — Les ptomaïnes, ou alcaloïdes cadavériques, sont de véritables composés définis, qui se forment, comme on sait, par décomposition des matières albuminoïdes sous l'influence de la putréfaction. Un certain nombre de ces corps se rapprochent, par leurs caractères, des alcaloïdes végétaux. Actuellement, environ soixante ptomaïnes ont été isolées et étudiées ; elles se présentent soit à l'état solide, soit à l'état liquide ; les unes sont des toxiques extrêmement virulents ; les autres sont tout à fait inoffensives ; toutes jouent le rôle de bases et se combinent aux acides pour former des sels.

Voici le procédé d'extraction qui paraît le plus recommandable : la matière, finement divisée, est additionnée d'acide tartrique et du double de son volume d'alcool à 90°. On chauffe pendant vingt-quatre heures au réfrigérant à reflux, à l'aide d'un bain-marie maintenu à la température de 70 degrés ; la liqueur encore chaude est filtrée à la trompe. Par distillation dans le vide à la température de 38 à 39 degrés, l'alcool est éliminé ; le résidu aqueux est filtré et épuisé par l'éther, puis mélangé à du verre pulvérisé et séché dans le vide. Après un nouvel épuisement par l'alcool et distillation dans le vide, le résidu est repris par l'eau ; la liqueur, filtrée s'il est nécessaire, est rendue alcaline et traitée par l'éther, la benzine et le chloroforme. Les solutions obtenues sont amenées à un très petit volume.

L'auteur divise les ptomaïnes en cinq classes :

1° *Ptomaïnes qui, en liqueur acide, passent dans l'éther.*

Elles donnent, avec l'acide tannique, ainsi qu'avec l'iodure de potassium ioduré, les mêmes réactions que les alcaloïdes ; avec le chlorure d'or, elles ne donnent pas de précipité.

Quatre ou cinq gouttes de solution aqueuse, évaporées à sec, laissent un résidu qui, lorsqu'on le chauffe avec trois gouttes d'HCl et une goutte d'SO^4H^2, se colore en *violet*. L'acide nitrique donne une coloration *jaune*. Les ptomaïnes de cette classe peuvent être confondues avec la *digitaline*, qui passe également dans l'éther en solution acide ; pour reconnaître la digitaline, on évapore à sec et on traite par SO^4H^2 ; il se forme une coloration *rose* qui, par contact avec des vapeurs de brome, devient *mauve rouge*.

2° *Ptomaïnes qui passent dans l'éther en solution alcaline.*

Elles décomposent l'acide iodique (la morphine également). Avec l'acide phosphomolybdique, coloration *violette*, qui passe ensuite au *bleu*. Pas de précipité avec le chlorure de platine.

3° Ptomaïnes qui, en solution alcaline, ne passent pas dans l'éther, mais passent dans le chloroforme.

Elles possèdent, en général, une saveur brûlante et amère. Elles sont facilement décomposées par évaporation de leur solution chloroformique, même à basse température. L'acide iodique est réduit par toutes les bases de cette classe. L'iodure de potassium ioduré provoque un précipité cristallin ; l'acide sulfurique et le réactif de Fröhde produisent une coloration rouge.

4° Ptomaïnes qui sont insolubles dans l'éther et le chloroforme, mais qui, en solution alcaline, passent dans l'alcool amylique.

Avec l'acide iodhydrique, il se forme, assez lentement, un précipité cristallin en forme d'aiguilles. L'acide iodique n'est pas réduit ; les réactions habituelles des alcaloïdes donnent des résultats négatifs.

5° Ptomaïnes qui ne peuvent être extraites par aucun des trois dissolvants précités, mais qui sont solubles dans l'eau.

Elles sont presque insipides et ne fournissent aucune réaction avec SO^4H^2, le chlorure d'or, le bichlorure de mercure et l'acide iodhydrique. C. F.

Manière de distinguer le beurre de la margarine. — M. J. ROLFFS (*Pharm. Ztg. Berlin*, 1895, p. 579). — L'auteur a remarqué, que lorsque le beurre rance est traité par le bicarbonate de soude, puis lavé pour enlever le butyrate formé, il devient pâle et d'apparence émiettée.

La même expérience, appliquée à la margarine, ne produit aucun changement sur cette dernière, et la présence de cette falsification dans le beurre prévient l'altération signalée plus haut.

En remplaçant le sel sodique par le carbonate de potasse et opérant avec 2 ou 5 gr. de beurre et 20 gr. d'eau de lavage, on observera les phénomènes suivants :

1° L'émulsion persistante produite par le beurre pur est complètement dissoute en une solution claire par un volume égal d'éther, la ligne de démarcation des liquides aqueux et éthérés étant nettement définie.

2° Lorsque le beurre et la margarine se trouvent mélangés à parties égales dans l'émulsion, la partie inférieure de la solution éthérée contient une matière floconneuse en suspension qui ne se dépose qu'après un long repos.

3° Lorsque la proportion de la margarine est égale au tiers de celle du beurre, on obtient une émulsion lente, qui demande une longue et continuelle agitation. Dans ces conditions, la cou-

che éthérée est absolument trouble et contient beaucoup de matière en suspension.

4° Dans d'autres cas, aucune émulsion, ni aucune solution éthérée ne peuvent être obtenues avec la margarine seule.

On peut mettre à profit cette propriété du beurre pur, qui, lorsqu'il est traité par un carbonate alcalin, fournit avec l'eau une émulsion soluble dans l'éther, tandis que la margarine ne donne pas cette réaction.

La précipitation de parties floconneuses dans l'éther fournit une méthode rapide de distinguer entre elles ces deux matières et de découvrir la falsification par la margarine. H. C.

Dosage du beurre et nouveau lactobutyromètre. — M. A. LONGE (*Gazzetta chimica italiana*, XXV, fasc. VI, 1895, 441-451). — L'auteur, après avoir fait la critique du procédé Marchand, tel qu'il fut publié en 1854, et des diverses méthodes qui lui ont succédé, propose un appareil qui consiste en deux récipients cylindriques de 25 à 27 millimètres de diamètre, réunis par un tube de verre Schellbach de 6 à 7 millimètres de diamètre. Le récipient inférieur a une capacité de 26 c. c. Le tube Schellbach a une capacité de 5 c. c., divisé en cinq parties et en dixièmes. Le récipient supérieur, de 65 à 70 c. c. de capacité, est muni d'un col très court, usé à l'émeri intérieurement pour diminuer le glissement du bouchon de liège servant à l'obturation.

La méthode de l'auteur est celle de C. Girard, avec une légère modification consistant à saturer la mixture éthéro-alcoolique (alcool à 90°, 500 c. c.; éther pur, 500 c. c.; ammoniaque [D=0.92], 5 c. c.) de coccine 2B, dont la coloration permet de voir nettement le plan de séparation des liquides.

On verse dans l'appareil 10 c. c. de lait (mesurés avec une pipette à graduation spéciale pour le lait), puis 20 c. c. de mixture éthéro-alcoolique colorée, et on bouche ; on agite, en retournant l'appareil complètement, à trois reprises, pour mêler intimement les liquides et bien diviser les grumeaux caséeux. On place l'appareil dans un bain d'eau à 39-40 degrés, au repos pendant vingt minutes, puis on lit le volume occupé par la solution éthéro-butyreuse, et on en déduit la quantité de beurre au moyen de la table de Schmidt et Tollens.

Cet appareil et cette méthode, déjà en usage depuis quatre ans au Laboratoire municipal de Rome, ont donné les meilleurs résultats, comme facilité et exactitude. M. B.

Dosage de l'acide formique par le permanganate de potassium. — M. H. C. JONES (*Amer. Chem. Journal*, 1895, p. 539.) — Péan de Saint-Gilles a le premier indiqué une méthode pour le dosage de l'acide formique au moyen du permanganate de potasse en présence d'un carbonate alcalin. Lieben a confirmé cette méthode tout en la perfectionnant; celle proposée ici par M. Jones, quoique basée sur le même principe, en diffère cependant par le mode opératoire.

La solution qui contient l'acide formique est rendue alcaline au moyen du carbonate de potasse et est chauffée à l'ébullition avec un excès de solution titrée de permanganate. Dans ces conditions, l'acide formique est oxydé, et il se précipite, au sein de la liqueur, de l'hydrate manganique. On acidule ensuite par l'acide sulfurique, et on ajoute un volume connu d'acide oxalique, de manière à redissoudre tout le précipité et à décomposer l'excédent de permanganate. L'excès d'acide oxalique est déterminé au moyen de la solution titrée de permanganate. Un volume d'acide oxalique égal à celui ajouté étant aussi titré, la différence entre ce résultat et le permanganate total ajouté en premier lieu donne la quantité de ce dernier qui a été nécessaire à l'oxydation de l'acide formique. Les résultats divers obtenus avec cette méthode, sont comparables entre eux et avec ceux obtenus par les autres procédés. H. C.

Recherche du jaune de Martius dans le macaroni. — M. F. SCHAFFER (*Schweiz. Wochensch. Chem. Pharm.*, 1895, p. 251). — Lorsque 10 ou 20 gr. de macaroni ou substance analogue, coupés en petits morceaux, sont agités avec 40 c. c. d'alcool, la présence de la matière colorante est indiquée par la coloration jaune que prend l'alcool.

Si, à cette solution colorée, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et si la couleur disparaît, c'est que l'on a affaire au jaune de Martius; dans le cas contraire, la coloration serait due au safran.

Pour déterminer la quantité de jaune de Martius employée ou celle de jaune de naphtol S, il est nécessaire d'opérer sur 200 gr. au moins de matière et de concentrer la solution alcoolique. L'acide chlorhydrique donne, avec la première matière colorante, un précipité floconneux blanc, soluble avec une coloration jaune dans l'éther, tandis que le second ne donne aucun précipité dans les mêmes conditions, mais, dans les solutions mêmes très étendues, la soude fait naître un précipité floconneux. H. C.

Décisions prises par la Société des Chimistes analystes suisses, concernant l'analyse et l'essai des graisses et huiles comestibles, des savons, du lait, du thé, du café et de ses succédanés, des eaux potables, dans le Congrès annuel de Neufchâtel du 28 septembre 1895. — (*Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie*, novembre 1895, page 413.)

I. — ESSAI DES GRAISSES ET HUILES COMESTIBLES

Méthodes et procédés d'analyse.

1. Réaction de Baudoin, modifiée par Villavecchia et Fabris. *Réactif.* — Solution de 2 gr. de furfurol dans 10 c. c. d'alcool.

Pratique de l'essai. — Mélanger 100 c. c. d'huile avec 0 c. c. 1 de furfurol et 10 c. c. d'HCl (D = 1.19); puis agiter pendant une demi-minute. Une coloration *rouge* indique la présence de l'*huile de Sésame.* L'huile de Bari donne souvent une faible coloration. (Cette réaction n'est admise comme règle que pour la coloration rouge.)

2. Réaction de Becchi. *Réactif.* — 1 gr. d'azotate d'argent est dissous dans 5 c. c. d'eau; on ajoute 200 c. c. d'alcool, 20 c. c. d'éther et 1 c. c. d'acide nitrique (D = 1.40).

Pratique de l'essai. — 10 gr. de matière grasse et 3 c. c. de réactif sont mélangés et chauffés pendant dix minutes au bain-marie bouillant. La présence de l'*huile de coton* est décelée par la production d'une coloration *brun noir*.

3. Réaction de Wellmanns. *Réactif.* — Neutraliser 5 gr. d'acide molybdique par une solution de soude; ajouter 1 gr. de phosphate de soude, évaporer à sec et fondre dans une capsule de platine. La masse fondue est dissoute dans l'eau bouillante et la solution additionnée d'AzO^3H concentré, jusqu'à ce que la coloration jaune n'augmente plus d'intensité ; il faut pour cela 5 à 7 c. c. d'AzO^3H. Compléter à 100 c. c. avec de l'eau.

On peut aussi dissoudre dans l'eau 5 gr. de phosphomolybdate de sodium du commerce, ajouter AzO^3H et compléter à 100 c. c.

Pratique de l'essai. — 10 gr. de graisse sont dissous dans 5 c. c. de chloroforme et agités pendant une minute avec 2 c. c. de réactif. En présence de graisses végétales (à l'exception de l'huile de coco), la couche aqueuse se colore en *vert*, qui vire au *bleu* par addition d'ammoniaque.

4. Réaction d'Allen. — Quantités égales de graisse et d'acide nitrique (D = 1.40) sont agitées fortement pendant une demi-minute, puis abandonnées au repos pendant quinze minutes. La présence d'*huile de coco* est indiquée par une coloration *brun café*.

5. Élévation de température, avec SO^4H^2, d'après Maumené. 50 gr. de matière grasse sont fondus au bain-marie à 40-42 degrés, dans un becher de 100 c. c. de capacité et de 5 centimètres de diamètre; on ajoute rapidement, en agitant, 10 c. c. d'SO^4H^2 à 95.6 °/₀ d'acide monohydraté, également chauffé à 40 degrés au préalable. Pour agiter, on se sert d'un thermomètre.

6. Indice d'iode, d'après Hubl. — *Réactifs :* I. — 25 gr. d'iode dissous dans 500 c. c. d'alcool.

II. — 30 gr. de bichlorure de mercure dissous dans 500 c. c. d'alcool.

III. — 25 gr. d'hyposulfite de sodium dissous dans 1 litre d'eau.

IV. — 10 gr. d'iodure de potassium dissous dans 100 c. c. d'eau.

V. — 3 gr. 874 de bichromate de potasse dissous dans 1 litre d'eau.

VI. — Solution d'amidon : 500 c. c. d'eau sont portés à l'ébullition, on y verse ensuite une pincée d'amidon et on continue l'ébullition pendant encore cinq minutes.

On commence par titrer la solution d'hyposulfite de soude d'après Volhard; pour cela, on met, dans un ballon, 10 c. c. de la solution de KI et 20 c. c. de bichromate, puis 5 c. c. d'HCl concentré et on titre avec la solution d'hyposulfite de sodium. La solution de bichromate sépare 0 gr. 2 d'*iode*.

Pratique de l'essai. — On place dans un flacon muni de son bouchon, et exactement pesé :

0 gr. 15 à 0 gr. 20 d'huile siccative;

0 gr. 30 à 0 gr. 50 d'huile non siccative ou de graisse solide.

On ajoute 10 c. c. de chloroforme, et, lorsque la graisse est dissoute, 20 c. c. de solution d'iode et 20 c. c. de bichlorure de mercure. Si la décoloration se produisait aussitôt, il faudrait ajouter 10 c. c. de chaque solution. D'autre part, le titre de la solution d'iode est déterminé sur des quantités rigoureusement semblables de chloroforme, d'iode et de bichlorure de mercure. On laisse reposer pendant au moins quatre heures à l'obscurité; on ajoute alors de l'eau et de l'iodure de potassium en quantités égales, de façon à dissoudre tout l'iodure de mercure, et on titre l'iode excédant au moyen de l'hyposulfite de sodium.

7. Indice de Saponification. — 2 gr. de graisse sont chauffés au bain-marie avec 25 c. c. de solution alcoolique de potasse (30 gr. de potasse dissous dans 100 c. c. d'eau; amener à 1 litre avec de l'alcool absolu) jusqu'à complète saponification. On titre ensuite avec $HCl \frac{N}{2}$, en présence de phtaléine du phénol. En même temps, on fait un essai d'épreuve sur la même liqueur alcaline.

8. Rancidité. 10 gr. de graisse sont dissous dans 50 c. c. d'alcool-éther, et, après addition de phtaléine, on titre avec une solution alcaline, aqueuse ou alcoolique, $\frac{N}{10}$. D'après Kottsorfer, 1 c. c. de solution N correspond à 1 degré de rancidité pour 100 gr. de graisse.

9. Eau et matières étrangères. On constate la présence de l'eau en chauffant la matière dans un tube, sans dépasser 120 degrés. Le dosage s'effectue comme pour le beurre. Pour rechercher les matières étrangères, on saponifie 10 gr. de graisse, en les chauffant avec la solution alcoolique de potasse indiquée ci-dessus pour l'indice de saponification. Après élimination de l'alcool, le résidu doit se dissoudre intégralement dans l'eau.

10. Détermination des caractères physiques. 1° *Poids spécifique*, en employant l'appareil de Ambuhl. — 2° *Indice de réfraction* à 40 degrés, autant que possible avec le butyroréfractomètre de Zeiss. — 3° *Point de fusion*, dans un tube capillaire. — 4° *Point de solidification*, d'après Dalican.

11. Essai de la graisse de porc et de l'huile d'olive. Déterminations toujours obligatoires : 1° Recherche de l'eau et des matières étrangères. — 2° Recherche qualitative des graisses étrangères. — 3° Poids spécifique. — 4° Indice de réfraction.

Déterminations à faire dans certains cas : 1° Indice d'iode. — 2° Indice de saponification. — 3° Élévation de température d'après Maumené. — 4° Point de fusion et de solidification.

12. Moyenne comparative pour les essais.

	Saindoux	Huile d'olive
Poids spécifique	60.0° — 62,0²	61.8° — 63°
Indice de réfraction (Zeiss)	49 — 53	53 — 55
Indice d'iode	52 — 63	78 — 84
Élévation de température (Maumené)	24° — 28°	39° — 42°

Le degré de rancidité de la graisse de porc s'élève rarement au-dessus de 5. Mais, pour l'appréciation de la rancidité, le goût et l'odeur sont surtout à considérer. C. F. (*A suivre.*)

Attaque des silicates par l'acide borique. — MM. JANNASCH et HEYDENREICH (*Berichte Deut. Chem. Ges.*, 1895, 28, p. 2822). — On mélange 1 gramme de silicate finement pulvérisé avec 5 à 6 grammes d'acide borique sec, et l'on porte au rouge vif pendant quinze à vingt minutes. La masse fondue se dissout presque entièrement dans l'eau bouillante, avec production de flocons de SiO^2. On porte à sec et on reprend par HCl et l'alcool méthylique : on chauffe pour chasser l'acide

borique, qui est entraîné très facilement à l'état d'éther méthylique.

L'analyse se continue alors, suivant la méthode habituelle, et se trouve ainsi sensiblement abrégée, plus encore que par le procédé récemment indiqué par les mêmes auteurs, et basé sur l'emploi du carbonate de plomb pur. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse des Engrais, par M. L'Hote, Chimiste expert près les tribunaux, ancien Répétiteur d'analyse chimique à l'Institut agronomique. (*Encyclopédie des Aide-Mémoire,* MM. Masson et Gauthiers-Villars, éditeurs.) *Prix : 2.50.* — Ce livre présente un ensemble concis et bien net des notions analytiques nécessaires aux chimistes qui s'occupent de l'analyse des engrais.

Après un exposé succinct des instruments, de la verrerie et des appareils de chauffage indispensables aux laboratoires de chimie agricole, l'auteur entre d'emblée dans son sujet en indiquant les procédés de dosage employés pour l'eau, l'azote sous ses différents états, l'acide phosphorique, la potasse, etc.; il passe ensuite en revue les engrais divers, tels que : guano, viande desséchée, corne, déchets de laine et de poisson ; scories de déphosphoration, et les engrais chimiques.

Puis, il donne une page utile et pratique sur la manière d'apprécier, d'après les résultats de l'analyse, la valeur commerciale du produit examiné ; enfin, il termine par la publication des lois et décrets concernant la répression des fraudes dans le commerce des engrais.

Tel qu'il est conçu, dans sa forme brève et concise, ce petit ouvrage sera certainement apprécié comme il le mérite par les chimistes ennemis de phrases inutiles et cherchant rapidement des renseignements utiles.

G. M.

Analyse des Alcools et des Eaux-de-vie, par M. X. Rocques. (MM. Masson et Gauthiers-Villars, éditeurs.) *Prix : 2.50.* — Dans ce nouveau volume de l'*Encyclopédie des Aide-Mémoire*, l'auteur s'est attaché à condenser, aussi clairement et aussi succinctement que possible, les documents relatifs à l'analyse qualitative et quantitative des alcools.

Tout en faisant un choix judicieux entre les méthodes proposées jusqu'à ce jour, après les avoir soumises à une expérimentation rigoureuse, il a réussi à élargir le cercle très étroit de nos connaissances sur la composition et l'analyse des eaux-de-vie de consommation.

La recherche et le dosage des impuretés occupent, dans l'ouvrage, une place importante, bien justifiée par l'intérêt que présente leur étude, en raison de l'influence capitale qu'elles exercent sur le goût, la qualité et l'action physiologique des alcools.

Un chapitre spécial est consacré à la pratique de la dégustation, complément et contrôle nécessaires de l'analyse chimique. C. F.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Concours Pasteur. — Dans le but de célébrer la mémoire de Pasteur qui fut un de ses membres honoraires, le « *Circulo medico argentino* » de Buenos-Ayres ouvrira, en 1897, un concours de bactériologie appelé *Concours Pasteur*.

Les travaux présentés devront consister en des recherches originales et inédites, soit sur la technique, l'étiologie, la prophylaxie, le diagnostic et le traitement bactériologique des maladies infectieuses de l'homme ou des animaux, soit sur des applications industrielles de la microbiologie.

Ces travaux, en français ou en espagnol, devront être adressés avant le 31 mai 1897 au président du Cercle, sans nom d'auteur, avec une devise consignée également sur enveloppe fermée contenant le nom du concurrent.

Les prix consisteront en : 1° une somme de 2,000 francs et le diplôme de premier prix du Concours Pasteur ; 2° une somme de 1,000 francs et le diplôme de second prix ; 3° un diplôme d'honneur.

Les travaux doivent être adressés au président du *Circulo medico argentino*, 541, via Monte, Buenos-Ayres (République argentine).

Prix proposé par l'Académie royale de Médecine de Belgique. 1894-1896. — Étude chimique et microscopique des plantes de la famille des Solanées employées en médecine et de leurs produits usités en pharmacie.

Les concurrents insisteront sur les méthodes de dosage des principes actifs contenus dans ces médicaments. — *Prix : 500 francs.* — Clôture du concours le 20 juin 1896.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un chimiste expérimenté, bon analyste, connaissant la bactériologie, muni d'excellentes références, demande une situation dans un laboratoire ou dans l'industrie. — S'adresser à M. Schlumberger, secrétaire général du Syndicat, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil (Seine).

Un chimiste métallurgiste, ayant deux ans de pratique, demande une place analogue. Bonnes références. — S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Le Gérant : C. CRINON.

6146. — Paris. Impr. Éd. Durut, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'acide tartrique total dans les tartres bruts et dans les lies;

Par M. d'Hector de ROCHEFONTAINE.

Les tartres bruts et les lies sont des matières de composition complexe, et dont la valeur dépend de leur richesse en acide tartrique. Or, comme la teneur en produit utile peut varier environ de 15 à 90 pour 100, il en résulte que les transactions, pour cette catégorie de marchandises, ne peuvent s'effectuer qu'après analyse, ou, en d'autres termes, à l'unité.

Le chimiste analyste étant appelé à avoir, à un moment donné, des tartres à analyser, nous croyons être utile à nos confrères en publiant les deux procédés officiels adoptés par le commerce des tartres, attendu qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de traité les décrivant.

Deux procédés sont usités et reconnus par le commerce de ce produit utile et intéressant :

1° Le procédé Marseillais ;

2° Le procédé de Goldenberg.

Le premier procédé est plus industriel que le deuxième, et n'exige qu'une installation rudimentaire; mais, par contre, le procédé Goldenberg est plus scientifique, et par suite susceptible d'une plus grande précision ; il est d'ailleurs plus généralement employé.

Avant de décrire le procédé Marseillais, par lequel nous commencerons, nous rappellerons brièvement la composition des tartres bruts et des lies.

Composition des tartres et des lies. — L'acide tartrique se trouve à l'état de tartrate acide de potassium, appelé encore crème de tartre $C^4H^5O^6K$, ainsi qu'à l'état de tartrate de calcium $C^4H^4O^6Ca$. On trouve également du carbonate et du sulfate de chaux — de l'alumine — de l'oxyde de fer — de la silice — de la magnésie — des chlorures — des phosphates — des matières organiques azotées et colorées — des particules de bois et de soufre.

On comprend qu'il importe, pour une substance aussi complexe, de suivre l'un des procédés admis et reconnus, quand on doit en faire l'analyse.

Ceci constaté, nous pouvons décrire le procédé Marseillais, en indiquant, tout d'abord, le mode opératoire dans tous ses minutieux détails, et ensuite nous donnerons l'explication des réactions qui se produisent, étant d'avis que le chimiste analyste

doit toujours avoir présentes à la mémoire les réactions auxquelles il donne naissance quand il opère.

Procédé marseillais.

On prend 50 gr. de tartre ou lie pulvérisé; on les attaque dans une capsule de porcelaine de 300 c. c. de capacité au moins, par 100 c. c. d'acide chlorhydrique pur à 20° Baumé ; on remue avec un agitateur et on laisse en contact pendant trois heures. Ce temps écoulé, on ajoute 15 gr. de carbonate de chaux pur et pulvérisé ; on agite de temps à autre, jusqu'à ce que la craie soit entrée en solution, ce qui exige un certain temps, le mélange ayant une consistance pâteuse Quand ce résultat est obtenu, on ajoute 100 c. c. d'eau, on agite et on verse le tout dans un vase jaugé de 400 c. c. de capacité (de préférence un ballon); on complète avec de l'eau, et très exactement, les 400 c. c. du vase jaugé, en ayant soin de laver la capsule avec cette eau. Dès que les 400 c. c. sont bien exactement obtenus, on agite de manière à avoir un mélange homogène et on verse le tout sur un filtre qui doit avoir 25 c. de diamètre au moins.

On prend alors 191 c. c. du liquide filtré, qu'on place dans un verre conique, et on neutralise *aussi exactement que possible*, avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'un papier rouge de tournesol prenne une teinte violette. Si on a dépassé ce résultat, on ramène la neutralité avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le tartrate de chaux, qui se forme dans ces conditions, se dépose immédiatement, mais on doit laisser reposer *pendant six heures*. On décante le liquide clair, dans un second verre conique, et on laisse, à son tour, déposer l'eau mère pendant que l'on traite le précipité d'où elle provient.

On verse sur le précipité principal 200 c. c. d'eau, on agite et on laisse de nouveau reposer, mais pendant quelques instants seulement, cette fois-ci. On décante; on jette cette eau de lavage et on reçoit le précipité sur un filtre taré de 15 c. de diamètre. On décante l'eau mère, qu'on jette également, et on ajoute le léger dépôt, qui a pu se former, au précipité principal, et on lave *deux fois* à l'eau sur le filtre. Cela fait, on dessèche à 100 degrés, dans une étuve, et on pèse. On prolonge la dessiccation jusqu'à ce que deux pesées consécutives, faites à une demi-heure d'intervalle, n'offrent pas un écart de plus de 0 gr. 15.

Le poids obtenu, après déduction faite du poids du filtre, multiplié par le facteur constant 2.3, donne immédiatement la teneur pour 100 en acide tartrique total de la substance essayée.

Théorie de ces opérations. — La théorie de ces opérations est

très simple. Quand on attaque la matière par l'acide chlorhydrique, on rend solubles les tartrates qui étaient insolubles avant ce traitement :

$$\underbrace{C^4H^5O^6K}_{\text{insoluble}} + HCl = \underbrace{KCl}_{\text{soluble}} + \underbrace{C^4H^6O^6}_{\text{soluble}}$$

$$\text{et } \underbrace{C^4H^4O^6Ca}_{\text{insoluble}} + 2HCl = \underbrace{CaCl^2}_{\text{soluble}} + \underbrace{C^4H^6O^6}_{\text{soluble}}$$

Dans le liquide filtré, on trouve, par conséquent, l'acide tartrique total, ainsi qu'une certaine quantité de chlorure de calcium qui s'est formé, quand on a ajouté de la craie au mélange contenant un excès d'acide chlorhydrique. L'excès de ce dernier acide empêche la formation du tartrate de calcium, mais en neutralisant par l'ammoniaque, on fait cesser cette cause, et alors l'acide tartrique se combine à la chaux pour former du tartrate de calcium insoluble qui, desséché à 100 degrés, a pour composition $C^4H^4O^6Ca + 2H^2O$, et c'est dans cet état qu'on le pèse.

Comme causes d'erreurs, il y a lieu de remarquer que le tartrate de calcium n'est pas complètement insoluble dans l'eau surtout s'il y a un trop grand excès de chlorure de calcium ; de plus, si on ajoute un excès d'ammoniaque, on précipite un peu de fer et d'alumine ; le précipité retient aussi un peu de matière colorante, mais ces deux causes d'erreurs se compensent, et, en opérant *strictement* d'après la marche indiquée, on aura toujours des résultats concordants d'un opérateur à l'autre.

Ce procédé, ainsi que son nom l'indique, est employé couramment à Marseille. Nous l'avons essayé, dans notre pratique journalière, comparativement avec le procédé Goldenberg, et nous avons généralement obtenu de bons résultats, bien que moins précis que ceux obtenus avec cette deuxième méthode que nous allons décrire.

Procédé Goldenberg.

Peser 3 gr. de substance finement pulvérisée et les placer dans une petite capsule de porcelaine ; ajouter 9 c.c. d'acide chlorhydrique pur de densité 1.10 ; agiter et laisser en contact pendant deux heures. Après ces deux heures de contact, verser une petite quantité d'eau distillée et jeter le tout sur un petit filtre, en recevant le liquide clair dans un ballon jaugé de 200 c.c. ; laver jusqu'à ce que l'eau passe complètement neutre. On complète *exactement* les 200 c.c. du ballon avec de l'eau. On agite pour avoir un liquide homogène et on prend 100 c.c. du contenu du ballon, qu'on verse dans une capsule de porcelaine. Cela fait, on ajoute 3 gr. de carbonate de potasse pur, en fragments, et par petites portions ; on fait bouillir pendant une demi-heure ;

on filtre et on lave soigneusement. On recueille le liquide filtré, auquel on a ajouté les eaux de lavage, et on évapore de manière à réduire le volume à 5 ou 6 c.c. Ajouter 2 c.c. 1/2 d'acide acétique cristallisable ; laisser refroidir complètement et verser 100 c.c. d'alcool à 95°; — agiter vivement et laisser reposer une demi-heure. — Recevoir le précipité, qui s'est formé, sur un filtre et laver à l'alcool jusqu'à ce que l'alcool, servant au lavage, passe complètement neutre. — Mettre alors le filtre dans le récipient dans lequel s'est faite la précipitation, ajouter de l'eau distillée et titrer avec une solution de potasse normale, jusqu'à ce qu'une goutte, prise de temps à autre et placée sur un papier de tournesol rouge, le ramène au bleu.

Chaque 1/10 de c.c. de solution alcaline normale employée correspond à 1 p. 100 d'acide tartrique dans la substance analysée.

Théorie des opérations. — Le premier traitement par l'acide chlorhydrique, comme dans le procédé Marseillais, rend soluble l'acide tartrique et le sépare en même temps des nombreuses matières insolubles (silice, débris organiques, etc.).

En traitant le liquide filtré par le carbonate de potasse, on neutralise d'abord l'excès d'acide chlorhydrique, on précipite le fer et l'alumine et on transforme l'acide tartrique en tartrate neutre de potassium soluble :

$$C^4H^6O^6 + K^2CO^3 = H^2O + CO^2 + C^4H^4O^6K^2$$

L'ébullition chasse l'ammoniaque, s'il y en a, et, en filtrant, on élimine le fer et l'alumine, de sorte que, dans le liquide filtré, nous trouvons la totalité de l'acide tartrique à l'état de tartrate neutre, plus du chlorure de potassium, plus une petite quantité de matières colorantes, plus un excès de carbonate de potasse.

Si maintenant nous traitons par un excès d'acide acétique, nous transformerons notre tartrate neutre soluble en tartrate acide très peu soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool :

$$C^4H^4O^6K^2 + C^2H^4O^2 = C^2H^3O^2K + \underbrace{C^4H^5O^6K}_{\text{insoluble}}.$$

Le lavage à l'alcool enlève l'excès d'acide acétique, ainsi que l'acétate de potassium. Finalement, il ne reste que du chlorure de potassium, sel absolument neutre, quelquefois une petite quantité d'acétate de potassium, si le lavage n'a pas été prolongé, sel également neutre, et seul le bitartrate possède une réaction acide d'après laquelle on détermine facilement la teneur en acide tartrique.

Ce procédé est très exact, mais il existe cependant une cause d'erreur qui provient de la matière colorante entraînée et qui peut fausser légèrement les résultats pour le titrage acidimétrique. Néanmoins, nous avons toujours obtenu des nombres satis-

faisants avec ce procédé, et nous le préférons au procédé marseillais.

Au lieu d'effectuer notre titrage en présence du filtre, nous préférons laisser d'abord évaporer complètement l'alcool, dont il est imprégné, en le plaçant pendant une demi-heure dans une étuve chauffée à 40-50 degrés. Après élimination de l'alcool, nous lavons à l'eau bouillante le filtre et son contenu, et recevons le liquide filtré dans le récipient dans lequel s'est effectuée la précipitation et effectuons notre titrage.

Le tartrate acide de potassium étant soluble dans l'eau chaude, on n'éprouve aucune perte, et on évite ainsi l'inconvénient de titrer en présence du filtre, ce qui est toujours une cause de gène.

Sur la recherche des huiles végétales ou animales dans les huiles minérales,

Par M. G. HALPHEN.

La propriété que possèdent les acides, même faibles, de rendre à la fuchsine décolorée par les alcalis sa coloration première, a suscité à M. de La Royère l'idée de l'appliquer à la recherche des huiles végétales dans les huiles minérales (1). On prépare le réactif de la façon suivante :

Dans 500 c.c. d'eau bouillante, on dissout 0 gr. 500 de fuchsine ; on ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution de soude caustique à 30 pour 100 environ, jusqu'à complète décoloration, en évitant d'employer un excès d'alcali qui nuirait à la sensibilité de la réaction. On étend à un litre et l'on conserve en vase clos pour l'usage.

Pour rechercher les huiles végétales, on place dans une soucoupe ou dans une capsule de porcelaine quelques gouttes de l'huile à examiner, puis on y fait tomber deux gouttes du réactif ci-dessus et l'on agite vivement à l'aide d'une baguette de verre. S'il se forme plus ou moins rapidement une coloration rose, qui s'accentue avec le temps, on peut, au dire de l'auteur, conclure à la présence de l'huile végétale.

Si ces conclusions sont exactes lorsque l'on opère avec des huiles minérales neutres et des huiles végétales renfermant des proportions variables d'acides gras, elles cessent de l'être lorsque ces conditions ne sont pas remplies

Reste à savoir si, accidentellement ou normalement, les huiles minérales ne peuvent être, par elles-mêmes, acides, et si, au contraire, les huiles grasses ne sont pas susceptibles d'avoir une réaction neutre ou alcaline dans le mélange.

(1) *Revue scientifique*, 1895, p. 287.

Or, chacun sait que la présence d'acides libres dans les pétroles est un fait vérifié. La nature de ces acides a été établie et on en a fixé les proportions.

Hell et Médinger (1) ont montré qu'ils sont, en grande partie, formés de lacto-alcools formant des sels monobasiques, non seulement avec les oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, mais aussi avec ceux des métaux lourds.

Osiam Ascham (2) a trouvé dans, les huiles minérales de Balm, trois acides carboxyliques de la formule $C^nH^{2n-1}COOH$, dont le premier terme en C^6 est capable de déplacer le chlore du chlorure de calcium. Enfin, Markownikow (3) a isolé des pétroles de Bakou des acides qu'il considérait comme provenant des naphtènes, mais qui ne sont, en réalité, que des acides hexahydrobenzoïques et homologues.

Zaloziéchi (4) a dosé l'acidité totale de diverses huiles minérales lourdes et moyennes ; il a aussi évalué la proportion des acides du soufre. Il cite un certain nombre d'essais, dans lesquels cette acidité varie de 6 c.c. 4 à 0 c.c. 4 de soude déci-normale pour 100 c.c. de pétrole, et il a reconnu qu'une huile lourde pour graissage avait une acidité correspondant à 4 c.c. de la même liqueur. Ces nombres sont d'ailleurs très variables, puisqu'ils augmentent par l'action de l'air. Ainsi, une huile dont l'acidité n'équivalait qu'à 0 c.c. 8 de soude décime, en exigeait 1 c.c. 6 lorsqu'on l'avait soumise à un courant d'air d'une durée de douze heures (5).

Nous avons eu personnellement l'occasion de constater, à maintes reprises, l'acidité d'huiles minérales pour graissage, et, plus récemment, nous avons retrouvé ce caractère acide dans des distillats russes absolument purs et préparés avec soin. Ces huiles acides donnent en quelques secondes une coloration rose avec la fuchsine décolorée par la soude, fait qui peut induire l'expérimentateur en erreur.

Aussi, peu de temps après son apparition, cette méthode a été justement critiquée par F. Jean (6), qui a signalé que les huiles de résine agissent sur la fuchsine décolorée comme le font les huiles végétales.

Les indications données par ce réactif peuvent encore être fausses dans d'autres circonstances :

On sait que l'industrie prépare et utilise des matières lubrifiantes qui sont de véritables dissolutions de savons alcalins, ou

(1) *Berichte*, 7, p. 1216, et 10, p. 451.
(2) *Berichte*, 1890 et 1891.
(3) *Berichte*, 1873.
(4) *Zeits f. Ang. Ch.*, juillet 1891, p. 416.
(5) *Zaloziéchi*, loc. cit.
(6) *Revue de chimie analytique appliquée*, septembre 1894, p. 229.

alcalino-terreux dans les huiles minérales. Ces produits, fabriqués grâce à un tour de main gardé secret par les fabricants, mais facile à trouver, ont un aspect physique variant de l'état liquide à une consistance plus ou moins pâteuse. Lors de la formation du savon, l'alcali a saturé les acides libres que pouvait renfermer l'huile végétale mise en œuvre, de sorte que le produit final reste sans action sur la fuchsine décolorée par la soude, malgré la présence d'une certaine quantité d'huile végétale existant dans la masse, à l'état de savon, il est vrai, mais n'en existant pas moins.

Dans ce cas, il est aisé de reconnaître la présence du savon en agitant ces produits avec une solution étendue et sensible de rouge Congo — préalablement amenée à la teinte violacée par addition ménagée d'acide chlorhydrique très étendu (1) — car, grâce à leur caractère alcalin, ils font virer le Congo au rouge.

Observation au sujet de la recherche des savons dans les huiles de graissage;

Par M. Ferdinand JEAN.

La présence d'une petite quantité de savon dans les huiles de graissage, indiquée par les réactifs signalés par M. Halphen, peut être contrôlée et mise en évidence de la façon la plus sûre par l'emploi du réactif de Schweitzer et Lunghwitz.

Ce réactif consiste en une solution saturée d'acide métaphosphorique dans l'alcool absolu. Versé dans la solution éthérée du corps gras à examiner, il détermine la décomposition du savon, avec formation d'un précipité qui, traité ensuite par le chlorure de platine, permet de reconnaître la nature du savon ajouté.

S'il s'agit, en effet, de savon de soude, le précipité se dissout; avec un savon de potasse, le précipité devient jaune et cristallin; si le précipité n'est pas modifié, on peut avoir affaire à un savon d'alumine ou de fer. Seul, le savon d'ammoniaque, du reste très rarement employé, n'est pas décelé par le réactif.

Nous avons pu, à l'aide de ce réactif, reconnaître la présence de petites quantités de savon d'alumine dans une huile de graissage très visqueuse et présentant la propriété de conserver sa viscosité lorsqu'elle était soumise à une température voisine de 100 degrés.

(1) Il faut éviter d'employer un excès d'acide qui nuirait à la sensibilité du réactif.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique du cuivre. — M. RUPEAU (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, oct. 1895). — Le procédé proposé par M. Rupeau consiste à employer, comme réactif, une solution d'acide picrique, qui a la propriété de donner, avec le cuivre, un précipité insoluble, même en liqueur ammoniacale.

La solution picrique est titrée de telle sorte que 1 c. c. corresponde à 1 milligramme de cuivre métallique. L'équivalent de l'acide picrique étant 458, et celui du cuivre 63.5, le calcul montre qu'on doit prendre 7 gr. 20 d'acide picrique pour obtenir 1 litre de solution.

Pour préparer cette solution, on en dissout un poids légèrement supérieur à 7 gr. 20 dans l'eau chaude; on ajoute une quantité d'ammoniaque suffisante pour donner une odeur manifeste (30 à 40 c. c.), et on complète le volume à un litre. On filtre après quelque temps de repos.

La solution ainsi préparée est ensuite titrée. Pour cela, on dissout 1 gr. de cuivre rouge, pur, dans l'acide nitrique, et, après dissolution, on complète le volume à 100 c. c.; 1 c. c. de cette solution contient donc 1 centigramme de cuivre métallique.

On verse alors la liqueur picrique, en ayant soin d'agiter constamment; tant que la masse conserve une nuance verte, il n'y a pas à craindre de dépasser le terme final. Lorsqu'on approche de la fin de la réaction, on laisse reposer, et on voit apparaître une couche de liquide clair; on continue à verser avec précaution le liquide picrique, jusqu'à ce qu'on obtienne une teinte franchement jaune, sans nuance verte. Si le volume de solution picrique ajoutée est de 50 c. c., c'est qu'elle est bien titrée, sinon, on la modifie en conséquence.

Lorsqu'on veut doser le cuivre dans une solution, on opère exactement comme précédemment.

Ce procédé est avantageux, parce qu'il permet de doser rapidement le cuivre en présence de l'argent, sans avoir à modifier en rien le mode opératoire, attendu que, à la faveur de l'ammoniaque, ce métal reste en solution dans la liqueur.

Si l'on a à analyser un alliage de cuivre et d'argent, on en dissout un fragment dans l'acide nitrique, et on ajoute à la solution 10 c. c. d'ammoniaque; on dilue, et on opère comme ci-dessus.

Comme le cuivre et l'argent, le zinc est précipité de ses solutions par l'ammoniaque; comme eux aussi, le moindre excès d'ammoniaque le redissout; de même que l'argent, il n'est pas précipité par l'acide picrique de sa solution ammoniacale. Le

zinc ne peut donc pas gêner le dosage du cuivre par le procédé de M. Rupeau.

Il n'en est pas de même du plomb ; si la solution cuprique en renferme, l'ammoniaque donne un précipité blanc d'oxyde de plomb, qui, à cause de son poids, se dépose rapidement, mais le liquide reste louche, de sorte que, lorsqu'on ajoute la solution picrique, la liqueur s'éclaircit mal, et le terme de la réaction est difficile à saisir. Pour vaincre cette difficulté, M. Rupeau conseille d'ajouter un peu d'acide tartrique, lequel se combine avec l'ammoniaque pour former du tartrate d'ammoniaque qui redissout le précipité plombique ; on se trouve ainsi ramené aux cas précédents.

En conséquence, si l'on a à analyser une solution de cuivre, et qu'il se produise un précipité lors de l'addition de l'ammoniaque, c'est qu'on se trouve en présence de plomb ; on ajoute alors une pincée d'acide tartrique, qui doit redissoudre le précipité plombique.

La présence du fer, mêlé au cuivre, n'empêche pas de recourir au procédé de M. Rupeau pour le dosage de ce dernier métal. Il suffit alors de faire bouillir la solution à titrer, pendant quelques instants, en présence de l'acide nitrique, de manière à peroxyder le fer ou à compléter sa peroxydation ; lorsqu'on ajoute ensuite l'ammoniaque, tout le fer est précipité, et on peut doser immédiatement au moyen de la solution picrique.

Le cas le plus complexe qui puisse se présenter est celui où il y aurait à doser le cuivre dans un échantillon où ce métal serait associé avec l'argent, le zinc, le fer et le plomb. Le mode opératoire est alors le même que s'il s'agissait de doser le cuivre seul ou en présence du fer : on traite par l'acide azotique, qui peroxyde le fer ; on précipite par l'ammoniaque ; le précipité de sesquioxyde de fer et d'oxyde de plomb se dépose entièrement et rapidement ; on ajoute alors la solution picrique.

X. R.

Dosage de l'acide carbonique libre et combiné dans les eaux bicarbonatées (Vichy-Vals). — M. G. MEILLÈRE (*Journ. pharm. et chimie*, 1896, p. 6). — Parmi les diverses méthodes proposées pour le dosage de l'acide carbonique combiné, l'auteur préfère employer le titrage direct par une liqueur normale d'acide, en présence de la tropéoline.

Pour mesurer l'acide carbonique total, on ajoute à l'eau un volume égal d'eau de baryte titrée (exigeant, par exemple, pour 1 litre, 255 c. c. d'acide normal). On filtre, et on titre l'alcalinité d'une portion mesurée du liquide filtré. On peut calculer alors la

quantité de baryte insolubilisée par l'acide carbonique, et par suite évaluer cet acide.

Exemple :

500 c. c. d'eau + 500 c. c. d'eau de baryte.

500 c. c. du liquide filtré = 29 c. c. d'acide normal.

1 litre d'eau de baryte = 255 c. c. d'acide normal.

1 litre d'eau titrée directement à la tropéoline = 26 c. c. d'acide normal, correspondant aux carbonates.

Si on avait mélangé 1 litre d'eau et 1 litre d'eau de baryte, l'alcalinité totale aurait été de 255 + 26 = 281 c. c. d'acide normal.

Or, l'alcalinité d'un tel mélange, après séparation du carbonate de baryte, était de 29 c. c. × 4 = 116 c. c.

L'alcalinité disparue, insolubilisée sous forme de carbonate de baryte par la totalité de l'acide carbonique, est donc de 281 — 116 = 165.

Donc :

CO^2 total = 165 × 0.022.	= 3.630
CO^2 à l'état de carbonate = 26 × 0.022	= 0.572
CO^2 à l'état de bicarbonate	1.144
CO^2 libre.	2.486

Quand l'eau est faiblement gazeuse, on peut se contenter de mélanger un volume connu d'eau avec l'eau de baryte, mais quand la dose d'acide carbonique libre dépasse 1 gr. 50, il faut opérer sur la totalité d'une bouteille. On perce le bouchon au moyen d'un foret à tige creuse et à tête de siphon, et on fait arriver l'eau au fond de l'éprouvette contenant la solution de baryte. Lorsque la majeure partie de l'eau est ainsi évacuée par la pression du gaz, on enlève presque complètement le bouchon, on renverse la bouteille avec précaution, on plonge le goulot dans l'eau de baryte, puis on fait écouler peu à peu le reste de l'eau minérale. Finalement, on rince la bouteille avec un peu d'eau de baryte, de manière à absorber l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère du récipient.

Dans la pratique courante, on peut négliger les corrections dues à la solubilité du carbonate de baryte et au rôle, mal déterminé, d'ailleurs, que joue la silice dans la statique saline des eaux minérales. X. R.

Dosage rapide de l'azote nitrique dans les produits végétaux. — M. P. PICHARD (*Comptes rendus*, 25 novembre 1895, p. 758). — La méthode est basée sur la coloration que prend la brucine au contact de l'acide azotique. On dépose une goutte du liquide renfermant le nitrate sur une assiette de porcelaine, on

ajoute une goutte de SO^4H^2 pur et on fait tomber quelques parcelles de brucine; puis on étend d'eau la liqueur nitrique jusqu'à ce que la coloration ne soit plus visible. A ce moment, le liquide renferme 0 gr. 0207 d'azote nitrique par litre, et on peut doser 1 partie d'azote nitrique dans 50,000 parties d'eau.

On dessèche la matière organique à 100 degrés, puis on la pulvérise finement. On introduit 2 à 4 gr. de poudre dans un petit matras à col droit. On ajoute 20 c.c. d'eau et on chauffe rapidement jusqu'au voisinage de l'ébullition. On ferme le matras et on l'agite de temps en temps pendant un quart d'heure. — On filtre sur une couche de noir animal lavé, placé dans un entonnoir et reposant sur un tampon d'amiante.

On prélève exactement 2 c.c. de liqueur, qu'on place dans un verre à pied de 50 à 60 c.c. Avec une baguette de verre de 3 mm. de diamètre, arrondie à son extrémité, on prélève une goutte de liquide, qu'on dépose sur une assiette de porcelaine blanche à fond bien horizontal. Avec une autre baguette identique, on fait tomber avec précaution une goutte de SO^4H^2 pur sur la première goutte. On mélange intimement les deux liquides avec un gros fil de platine, en étalant jusqu'au diamètre d'une pièce de 50 centimes. Puis, avec la pointe d'un canif, on fait tomber brusquement, au milieu, un petit bloc de brucine en fins cristaux, de la grosseur d'une tête d'épingle. Il se produit immédiatement, à la base du grumeau, une coloration rouge intense qui s'élargit concentriquement. Dans le verre, on ajoute alors successivement 2 c.c. d'eau distillée, jusqu'à ce que la coloration cesse d'apparaître après cinq minutes. Puis on fait un deuxième essai plus précis, en procédant, près de la limite, par fraction de 1 c.c. d'eau.

Avec un peu d'habitude, le premier essai se fera très rapidement : car, à l'intensité de la teinte rouge produite dans la solution même, on juge qu'on peut immédiatement ajouter 2, 4, 6 c.c. d'eau.

Exemple de calcul. — 2 gr. de matière, dissous dans 20 c.c. d'eau. — Pour obtenir la limite de coloration, il a fallu ajouter à 2 c c. de liqueur 10 c.c. 4 d'eau. — Ce liquide étendu renfermait 0 gr. 0000207 d'azote nitrique par c.c. Or, la quantité de ce liquide correspondant à 1 gr. de matière est de 12 c.c. $4 \times \frac{10}{2} = 62$ c.c

L'azote nitrique est donc $62 \times 0.0000207 \times 100 = 0.128$ pour 100.

Lorsque la liqueur renferme des nitrites, on dose d'abord ceux-ci par les méthodes ordinaires. Puis, dans l'essai à la brucine par SO^4H^2, on ajoute à la goutte de solution une fine gouttelette d'eau de chlore, prélevée avec le fil de platine. On mélange,

et, après trois minutes, on ajoute l'acide, puis la brucine. On obtient ainsi la somme de l'azote nitreux et nitrique. Par différence, on a l'azote nitrique.

Un léger excès de chlore, et un grand excès de HCl ne nuisent pas à la réaction, qui n'est pas non plus atténuée par la présence d'un sulfite, d'un sulfure ou d'un acétate. X. R.

Détermination simultanée de l'acidité minérale et organique dans les jus de betteraves. — D. SIDERSKY (*Comptes rendus*, 30 décembre 1895, p. 1164). — Pour que la fermentation des jus de betteraves se fasse dans de bonnes conditions, il faut qu'ils possèdent un certain degré d'acidité, due aux acides libres que met en liberté l'acide sulfurique ajouté, et à l'excès de ce dernier. La fermentation marche irrégulièrement lorsque la proportion d'acide minéral libre est insuffisante.

Il peut donc y avoir un intérêt à faire, dans l'industrie de la distillerie, le dosage de l'acidité minérale et de l'acidité organique. Pour cela, on peut recourir au papier imprégné de rouge de Congo 4 R, qui rougit sous l'influence des acides minéraux, tandis que les acides organiques sont sans action sur lui.

M. Sidersky préfère utiliser une réaction qu'il considère comme plus sensible et qui est produite par la matière colorante que contient la betterave. On sait que cette matière colorante s'oxyde à l'air et prend une teinte rouge-brun plus ou moins foncée. L'addition d'acide sulfurique entrave cette oxydation, de sorte que le jus reste clair et limpide, d'une nuance variant du jaune pâle au rose, suivant les variétés de la plante. Lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution titrée de potasse dans un volume déterminé de jus, la couleur de ce dernier vire au brun foncé ; mais la coloration produite ne devient persistante qu'après saturation complète de l'acide sulfurique, et, à ce moment, le jus se trouble légèrement. Pour que ces phénomènes soient nettement saisissables, il faut opérer dans une capsule à fond plat et en pleine lumière. Si l'on continue l'addition de la liqueur alcaline, le jus noircit et se trouble de plus en plus ; on cesse cette addition dès qu'on est parvenu à la neutralité complète du jus, ce qu'on constate au moyen du papier de tournesol.

La première phase de l'opération indiquant l'acidité sulfurique et la deuxième faisant connaître l'acidité totale, on a, par différence, l'acidité organique.

Les résultats que donne cette méthode concordent avec ceux qu'on obtient avec le rouge de Congo, mais les virages de coloration de la matière colorante du jus sont plus saisissables que ceux qu'on observe avec le papier imprégné de rouge de Congo.

X. R.

Analyse des sucs de fruits, sirops et confitures. — M. PY (*Journ. pharm. et chimie*, 1895, p. 488). — Dans les sirops, la proportion des sucres totaux est voisine de 600 gr. pour 1,000 : sur ces 600 gr. de sucre, 48 gr. au maximum proviennent du suc des fruits ; or, dans l'analyse de sucs purs de groseilles, de cerises et de fraises, on trouve 92 pour 100 de saccharose (en partie ou en totalité intervertie) et 8 pour 100 de glucose. Sur les 48 gr. de sucres provenant des fruits, il n'y a donc que 4 gr. de glucose, quantité presque négligeable (0.66 pour 100 des sucres totaux du sirop).

On dissout 25 gr. de sirop ou de confitures dans 100 c.c. ; on décolore au sous-acétate de plomb, on intervertit par 10 pour 100 de HCl, puis on polarise et on dose le sucre réducteur à la liqueur de Fehling.

Si le sirop ou la confiture de groseilles, cerises ou fraises a été préparé avec de la saccharose pure, la déviation saccharimétrique à 17 degrés devra être voisine de celle obtenue en multipliant le poids des sucres réducteurs totaux par 2.066. S'il y avait désaccord, on rechercherait la dextrine.

Si l'on prend la déviation à 17 degrés avant et après interversion, la somme algébrique de ces deux déviations, divisée par 8.27, donne la saccharose pour 100. Le poids de celle-ci, multiplié par 6.1 donne la déviation qui lui correspond.

Si la déviation est dextrogyre après interversion, il y a sûrement addition de glucose ou de dextrine, sauf dans le cas de la confiture de prunes, mais, même quand la déviation est lévogyre, il y a lieu de calculer la proportion de glucose.

Pour caractériser la gélose, on recherche les diatomées marines. On trouve généralement l'*Arachnoidiscus japonicus*. Les diatomées du genre *Grammatophora* sont également caractéristiques.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche de petites quantités de cyanate de potasse dans le cyanure de potassium. — M. E. A. SCHNEIDER (*Eng. and Mining Jl.*, 1895, p. 489). — Blomstrand indique que, si l'on mélange une solution de cyanate de potasse avec une solution d'acétate de cobalt, il se produit une coloration bleue, et, finalement, des cristaux bleus de formule $CO\,(CAzO)^2 + 2\,KCAzO$, se séparent. Il est donc possible d'employer cette réaction pour la recherche de l'acide cyanique, en présence de l'acide cyanhydrique, surtout si l'on tient compte des solubilités différentes du cyanure de cobalt et

du cyanate de cobalt. Le cyanure de cobalt précipite, mais à un état gélatineux tel que la filtration est très difficile; la coloration bleue a la propriété de disparaître entièrement en présence de l'eau, et, au contraire, de persister avec l'alcool. Le nitrate de cobalt donne une réaction moins sensible que l'acétate.

Dans 100 p. de KCy, en employant comme véhicule l'alcool à 90-95°, 1 p. de nitrate et 0.5 d'acétate de cobalt décèlent encore 0.0033 de cyanate de potassium.

On fait une solution aussi concentrée que possible du cyanure de potassium à essayer, et on y fait passer un courant assez fort d'acide carbonique, jusqu'à décomposition complète du KCy et expulsion totale de HCy ; pour 3 gr. de KCy, il faut faire passer le courant pendant environ quarante-cinq minutes. Dans la solution, on verse de l'alcool pour séparer le carbonate de potasse. La liqueur alcoolique est filtrée, additionnée d'acide acétique et mélangée ensuite avec la solution d'acétate de cobalt. C. F.

Nouvelle méthode pour le dosage du soufre dans les combinaisons organiques. — M. ASBOTH (*Chem. Ztg.*, n° 91, 1895). — Cette méthode, basée sur celle de Hoehnel-Glaser, se distingue de celle d'Edinger par cette différence qu'elle est applicable à toutes les substances sulfureuses, à condition cependant que ces substances ne soient pas trop volatiles.

Mode opératoire : Dans une capsule en nickel, on mélange 1 gr. de la substance pulvérisée avec 10 gr. de Na^2CO^3 et 5 gr. de peroxyde de sodium. On chauffe sur une petite flamme, sans que celle-ci touche la capsule. La fusion commencée, on chauffe plus fort et on arrête quand la masse est devenue tout à fait liquide. Il est indispensable d'employer les proportions ci-dessus, sans quoi la masse se boursoufle et éclate. La même chose arrive également si on chauffe trop fort dès le début.

La masse fondue et refroidie est reprise par l'eau. On filtre. On acidule avec l'acide chlorhydrique bromé et on fait bouillir jusqu'à disparition de l'odeur de brome. Dans la solution ainsi obtenue, on peut doser directement l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Le dosage du soufre dans l'albumine de l'œuf et dans la corne blanchie donne, par cette méthode, les chiffres suivants, se rapportant à la matière exempte d'eau et de cendres :

Pour l'albumine : I, 1.701 pour 100, II, 1.797 pour 100 de soufre.
Pour la corne : I, 3.742 — II, 3 694 — —

On peut également se servir de cette méthode pour le dosage du soufre dans les liquides et extraits.

Les liquides additionnés de 5 gr. de carbonate de soude sont

d'abord concentrés dans une capsule en nickel jusqu'à consistance sirupeuse. On ajoute ensuite 5 gr. de Na^2CO^3 et 5 gr. de Na^2O^2 et on mélange le tout avec un fil de platine.

La réaction qui se produit est très énergique, mais, en prenant certaines précautions, on peut éviter toute perte. La masse est ensuite chauffée progressivement jusqu'à destruction de la matière organique.

La recherche du soufre dans le vin blanc et rouge a donné, dans 100 c.c , 0 gr. 0185 et 0 gr. 0100 de soufre. Après déduction du soufre correspondant aux acides sulfurique et sulfureux, il reste pour le vin blanc, sur 100 c.c., 0 gr. 0032 et, pour le vin rouge, 0 gr. 0028 de soufre d'albumine.

On dose de la même façon le soufre dans l'urine et dans d'autres substances de provenance animale et végétale.

D'après cette méthode, le dosage du soufre dans les substances solides peut se faire en deux heures à deux heures et demie, pour les liquides en six à sept heures. Outre l'avantage de l'économie de temps, on obtient des résultats tout à fait satisfaisants.

B. M.

Dosage de l'indigo. — M. J. SCHNEIDER (*Zeits. für anal. Chemie*, 1895, p. 347). — L'indigo se dissout en grande quantité dans les produits volatils du goudron de houille, qui distillent entre 180 et 220 degrés ; c'est cette propriété que l'auteur met à profit en employant la *naphtaline*, convenablement purifiée, comme véhicule.

A l'aide d'un bouchon, on adapte à une fiole conique d'Erlenmayer, de 300 c. c. environ, un tube de verre de 1 m. de long et de 15 mm. de diamètre. La partie inférieure du tube est légèrement étirée et un peu recourbée ; sur la paroi, à la naissance de l'effilure, on pratique une petite ouverture.

On place dans la fiole 50 gr. de naphtaline purifiée. Puis, 0 gr. 50 à 1 gr. de l'indigo à essayer sont enveloppés, avec un peu de coton de verre ou quelques débris de verre, dans un petit morceau de papier à filtrer, que l'on recouvre d'une toile légère. A l'aide d'un fil de fer, on suspend le petit paquet, ainsi formé, à l'intérieur de la fiole, en s'arrangeant de façon que l'extrémité recourbée du tube soit en contact avec lui.

Il faut avoir soin que tout l'appareil soit bien sec. On chauffe, lentement d'abord, jusqu'à complet épuisement.

On traite alors par l'éther, qui dissout la naphtaline, et on recueille l'indigo sur un filtre taré. Il arrive souvent que les dernières parcelles d'indigo sont difficiles à extraire de la fiole : on les retire à l'aide d'un petit fragment de papier à filtrer, que l'on

a soin de tarer en même temps que le filtre lui-même, et auquel on l'ajoute.

On lave à l'éther jusqu'à absence totale de naphtaline (150 c. c. environ) et on pèse. C. F.

Analyse de l'extrait et de la peptone de viande. — M. A. STUTZER (*Zeits. für anal. Chem.*, 1895, p. 372). — L'auteur, en se servant d'une méthode antérieurement indiquée par lui, pour le dosage des matières azotées dans les extraits de viande et les peptones du commerce, a analysé une peptone de viande de *Liebig's extract of meat Company*, et a trouvé les chiffres suivants :

Matière organique. . .	58.20	. . . .		pour 100.
Eau	31.90	. . . .		—
Sels	9.90	Potasse. . .	4.66	—
		Acide phosph.	2.74	—
		Chlore.. . .	0.80	—
Azote.	9.87	. . . .		—

L'azote se répartit de la manière suivante :

Peptone albumose	1.49 °/₀	(×6.25= 9.31)	32.43
Peptone pancréatique . . .	3.70 —	(×6.25=23.12)	
Bases de viande et produits de décomposition de la viande, solubles dans l'alcool. . .	2.15 —		
Bases de viande, non solubles dans l'alcool	0.93 —		
Albumine non modifiée. . .	0.13 —	(×6.25=0.92).	
Gélatine.	1.13 —	(×6.25=6.95).	
Sels ammoniacaux.	0.34 —		
Total. . . .	9.87 °/₀		

B M.

Recherche du sucre dans l'urine. — M. SCHREIBER (*Apotheker Zeitung*, 1895, p. 782). — D'après l'auteur, la solution suivante convient très bien pour la recherche rapide du sucre dans l'urine :

Sulfate de cuivre.	2 gr.
Salicylate de soude.	2 gr.
Carbonate de soude.	8 gr.
Eau distillée Q. S. pour.	100 c.c.

On filtre la solution.

On met dans un tube à essais 5 c.c. d'urine et 5 c.c. du réactif ; on porte à l'ébullition jusqu'à formation d'un précipité.

Si le précipité est *noir* ou *gris* (Cu O), et accompagné d'un dépôt miroitant de même couleur, sur les parois du tube, l'urine ne contient pas de sucre ; mais si le précipité et le miroir sont *jaunes* ou *rougeâtres* (Cu^2O), cela indique une urine sucrée.

Ce réactif peut également servir pour le dosage approximatif : Si 5 c.c. de solution exigent 2 c.c. d'urine pour fournir le précipité jaune, la teneur en sucre est de 100 gr. par litre d'urine ; 2 c.c. 10 = 80 gr. par litre ; 2 c.c. 20 = 60 gr. ; 2 c.c. 50 = 10 gr. ; 2 c.c. 60 = 8 gr. ; 2 c.c. 70 = 6 gr. ; 3 c.c. = 1 gr. ; 3 c.c. 10 = 0 gr. 80 par litre. C. F.

Recherche et dosage du mercure dans l'urine. — M. A. JOLLES (*Pharm. Post.*, 1895, p. 509). — La méthode repose sur la formation d'un amalgame d'or et comporte l'emploi de 2 gr. d'or granulé. 100 c. c. d'urine sont additionnés de ces 2 gr. d'or, puis de chlorure d'étain et chauffés. Le mercure séparé se dépose à l'état naissant sur l'or. On décante le liquide, on lave l'amalgame et on le place, avec un peu d'eau, dans un tube à essai. On ajoute un volume égal (1 à 1 c. c. 5) de chlorure d'étain fraîchement préparé. Dans le cas de la présence des plus minimes traces de mercure, on perçoit un trouble très appréciable. La méthode est si sensible que l'on peut reconnaître 0 gr. 0002 de mercure dans 100 c. c. d'urine.

Pour doser le mercure, on lave l'amalgame à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis on le place dans un tube de verre peu fusible de 10 c. de longueur sur 1 c. de largeur, et on maintient le tout dans une étuve à 40 degrés pendant cinq minutes. On chauffe ensuite modérément et l'on perçoit facilement le dépôt mercuriel. Le tube et l'amalgame ayant été préablement pesés et le mercure étant éliminé par la chaleur, une nouvelle pesée donnera la quantité de mercure. M. B.

Analyse du lait condensé. — M. T. H. PEARMAIN et C. G. MOOR (*The Analyst*, décembre 1895). — Dans un article assez long, les auteurs font l'historique des différents laits condensés qui existent en Angleterre, et ils les ramènent à quatre groupes principaux ;

1° Laits condensés non sucrés ;
2° Laits condensés sucrés ;
3° Laits condensés en partie écrémés ;
4° Laits condensés écrémés et sucrés.

D'une façon générale, l'adjonction de deux fois leur volume d'eau à ces différents laits reproduit le lait normal.

Les laits du premier groupe sont, en général, bien préparés et se conservent à la perfection ; ils contiennent la proportion exacte de matière grasse.

Les laits du second groupe sont les plus importants et ceux dont le commerce est le plus développé ; le seul reproche qu'on puisse leur faire est que, dans beaucoup de cas, après leur dilu-

tion par l'eau suivant les règles prescrites, ils donnent un lait au-dessous du type normal ; quelques-uns même ont été préparés avec des laits entièrement débarrassés de leur matière grasse.

Les laits du troisième groupe, écrémés en partie, ne contiennent qu'environ 10 pour 100 de la matière grasse du type normal.

Les laits du quatrième groupe sont ceux employés principalement pour la nourriture des enfants des classes laborieuses ; leur emploi est plutôt funeste.

Il est aujourd'hui reconnu que l'usage des laits condensés bien préparés éloigne tout danger d'épidémie et, pour cette raison, ils conviennent mieux à la nourriture des jeunes enfants.

Analyse du lait condensé.

Le contenu de la boîte est bien mélangé ; un poids de 10 gr. en est pris et dissous dans l'eau, de façon à avoir un volume de 100 c.c. C'est cette solution à 10 pour 100 qui sert pour les opérations suivantes :

Extrait. — 20 c.c. de la solution sont évaporés dans une capsule plate tarée ; il faut environ six heures pour obtenir un poids constant.

Cendres. — Le résidu provenant de l'opération précédente, incinéré à une température aussi basse que possible, donne la quantité de cendres.

Matières protéiques. — 10 c c. de solution sont évaporés à siccité dans une capsule et l'azote est déterminé par la méthode de Kjeldahl. Les matières protéiques sont ensuite calculées par les facteurs usuels.

Sucre de lait. — 10 c.c. de solution sont amenés à 100 c.c. par l'addition de 40 c.c. d'eau et 50 c.c. d'ammoniaque. On détermine ensuite le sucre par la méthode de Pavy.

Matière grasse. — Deux quantités de 5 c.c. de solution sont placées sur deux filtres d'Adam bien séchés, et l'extraction de la matière grasse s'opère au moyen de l'éther anhydre

Voici un tableau qui résume les analyses faites sur les différents laits condensés vendus couramment :

DÉSIGNATION DES DIVERS TYPES	EXTRAIT	MATIÈRES GRASSES	SUCRE DE LAIT	MATIÈRES PROTÉIQUES	CENDRES	SUCRE DE CANNE (par différence
I. — Laits condensés non sucrés.						
First Sviss. . .	36.7	10.5	14.2	9.7	2.1	Néant
Italien	44.6	9.5	16.5	14.7	3.5	Néant
Viking	34 2	10.0	13.3	9.0	1.9	Néant
II. — Laits condensés sucrés.						
Anglo-Sviss . .	74.4	10.8	16.0	8.8	1.7	37.1
Cleeves. . . .	71.0	10.8	17.1	10.1	1.7	31.3
Fourpenny. . .	76.5	10.4	13.0	9 8	2.0	41.3
Full Weight. .	76.5	11.0	13.5	12.3	2.5	37.2

III. — Laits condensés sucrés mais en partie écrémés.

Cow	74.9	2.0	13.0	11.5	2.6	45.8
Golden Eagle .	—	1.0	—	6.8	—	—
Goat	71.0	1.2	12.0	9.9	2.0	45.9

IV. — Laits condensés sucrés et écrémés.

Lancer	67.6	0.3	16.6	12.3	2.6	35.8
Minstrel. . . .	75.3	0.2	15.4	9.7	1.7	48.3
Shamrock . .	71.6	0.5	18.4	11.8	2.0	38.9
Handy	75.5	0.3	17.0	12.3	1.6	44.3
Cowslip. . . .	70.9	1.4	14.6	11.4	1.6	41.9

H. C.

Décisions prises par la Société des Chimistes analystes suisses au Congrès de Neufchâtel (*Suite*).

II. ESSAI DES SAVONS.

On n'admet ici sous le nom de « Savons » que les sels d'acides gras solides (ou savons de soude) et les sels d'acides gras mous (savons de potasse).

Méthodes de recherche.

1. Eau. — Une prise d'essai de 5 à 10 gr. est chauffée vers 40 degrés environ pendant deux à quatre heures, ou desséchée sur SO^4H^2 dans le vide partiel, pendant douze heures; on chauffe ensuite pendant six heures à 100-103 degrés.

2. Acides gras. — 5 à 8 gr. de savon, ou bien le résidu provenant du dosage de l'humidité sont dissous à chaud dans 30 à 40 c.c. d'eau. La solution est mélangée avec un excès d'acide sulfurique normal et bien agitée après addition de 100 c.c. d'éther. On place ensuite la totalité, ou bien une partie, de la solution des acides gras, dans une capsule tarée; l'éther s'évapore et la pesée est faite après dessiccation pendant deux heures à l'étuve. Pour avoir la quantité d'acides gras anhydres correspondante, on prend 96.75 pour 100 du résultat obtenu.

3. Alcali combiné. — Les acides gras obtenus ci-dessus sont dissous dans 20 c.c. d'alcool, et titrés au moyen d'une solution alcalimétrique $\frac{N}{2}$ en présence de phénolphtaléine.

4. Alcali total. — La détermination de l'alcali total est faite sur la solution aqueuse obtenue en 2, par titrage au moyen de de la liqueur alcalimétrique $\frac{N}{2}$. Le résultat est exprimé en Na^2O pour les savons durs et en K^2O pour les savons mous.

5. Alcali carbonaté. — Si un examen préalable avec $Hg^2(AzO^3)^2$, ou avec la phtaléine, a prouvé qu'il n'y a pas d'alcali libre, on trouve la teneur en carbonate alcalin en sous-

trayant les résultats obtenus en 3 de ceux obtenus en 4, et on calcule soit en Na^2CO^3, soit en K^2CO^3.

6. Alcali libre. — 5 gr. de savon sont dissous dans 100 c. c. d'alcool. La solution est versée dans un tube bouché et taré : on pèse et on place le tube au bain-marie à 50-60 degrés, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue tout à fait limpide. On verse alors une partie de la solution claire dans un bécher et on pèse à nouveau le tube pour connaître la quantité prélevée. On titre la solution contenue dans le bécher et on calcule la teneur totale de la solution, d'après le résultat obtenu.

7. Dosage de la résine, d'après Hubl et Stadler. — 1 gr. des acides gras résinifères est chauffé avec 20 c.c. d'alcool jusqu'à complète dissolution ; la liqueur est neutralisée exactement par la soude, en présence de phtaléine. On verse ensuite la solution dans un bécher ; on étend à 200 c. c. avec de l'eau, et on précipite à froid, et complètement, par le nitrate d'argent. Le précipité est filtré, lavé à l'eau, séché à 100 degrés et épuisé par l'éther, dans l'appareil Soxhlet. — Le liquide provenant de cet épuisement est additionné d'HCl étendu, puis placé dans un entonnoir à robinet qui permet de séparer la couche éthérée ; on recueille celle-ci dans une capsule et on dessèche le résidu à 100 degrés.

Essais qui doivent être pratiqués constamment.

Quantitativement : eau, acides gras, alcali total, carbonates alcalins.

Qualitativement : Recherche de l'alcali libre.

Les bons savons de soude doivent être exempts d'alcali libre, et ne pas contenir plus de 0.5 pour 100 de carbonates alcalins. Les savons de toilette et les savons médicinaux ne doivent contenir aucune trace d'alcali libre ; ces derniers doivent, de plus, être revêtus d'une étiquette indiquant la matière qui leur donne leur efficacité. C. F.

(A suivre.)

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un chimiste expérimenté, bon analyste, connaissant la bactériologie, muni d'excellentes références, demande une situation dans un laboratoire ou dans l'industrie. — S'adresser à M. Schlumberger, secrétaire général du Syndicat, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil (Seine).

Un chimiste métallurgiste, ayant deux ans de pratique, demande une place analogue. Bonnes références. — S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Le Gérant : C. CRINON.

6526. — Paris. Impr. Ed. Durux, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Notes sur les phosphates naturels et industriels,

Par M. Henri LASNE.

J'ai l'intention de donner sous ce titre une série d'articles sur les phosphates, aussi bien ceux qui se trouvent dans la nature que ceux qui sont obtenus dans l'industrie. J'étudie, depuis plus de vingt ans, sous tous leurs aspects, les questions qui s'y rapportent. Peut-être serai-je assez heureux pour trouver dans mes recherches quelques méthodes nouvelles et quelques aperçus peu connus.

M'adressant à des lecteurs déjà au courant de la question, je ne m'astreindrai pas à suivre un ordre méthodique. Je traiterai successivement, dans des notes séparées, tantôt les méthodes d'analyse, tantôt le mode de gisement, l'origine géologique, ou la production industrielle, tantôt les questions d'utilisation agricole, sans jamais chercher à épuiser aucun de ces sujets.

OBSERVATIONS SUR L'ANALYSE COMPLÈTE DES PHOSPHATES

L'analyse complète et minutieuse d'un phosphate n'a pas seulement pour résultat de satisfaire l'esprit. Rigoureusement établie et contrôlée, elle conduit à des données précieuses par leurs conséquences.

En premier lieu, elle fournit un contrôle très sévère des dosages partiels et permet souvent de soupçonner, puis de redresser certaines erreurs.

Elle doit fournir un total voisin de 100 ; en général, un peu supérieur, ce qui tient surtout à quelques légères impuretés des réactifs et à l'attaque des vases où l'on opère.

Elle doit permettre un groupement rationnel des éléments.

Comme exemple, je ferai observer que la plupart des analyses publiées, si l'on calcule le rapport des acides aux bases, donnent en général un excès de ces dernières ne représentant pas moins de 3 à 4 pour 100 de chaux. Or, cette anomalie n'a rien de réel et tient seulement à ce que le *fluor* a été mal dosé et le fluorure de calcium compté comme chaux ; elle disparaît dès qu'on dose le fluor avec exactitude, pour faire place à une concordance très remarquable.

L'analyse complète contribue encore, d'une manière très efficace, à élucider les questions d'origine des phosphates naturels ; elle permet souvent de remonter aux causes géologiques qui ont présidé à la formation de leur gisement. On me pardonnera de

citer encore, à cet égard, le dosage du fluor, pour lequel j'ai donné en 1888 une méthode exacte, et qui a jeté un jour tout nouveau et des arguments très sérieux dans les recherches sur l'origine des phosphates sédimentaires.

A côté de ces considérations purement scientifiques, nous trouvons également des conséquences pratiques. Souvent l'analyse complète permet de remonter avec certitude du produit industriel qu'on examine, au produit naturel qui a servi de matière première, pour la constatation de particularités spéciales à ce dernier. Par exemple, on pourra souvent déceler la présence d'un phosphate minéral dans un superphosphate donné comme provenant d'os purs.

A cet égard, l'examen microscopique devra toujours accompagner l'analyse chimique, chaque phosphate ayant, soit pour lui-même, soit pour le résidu insoluble qu'il laisse à l'attaque des divers réactifs, des caractères microscopiques spéciaux qui contribuent, et le plus souvent suffisent, à identifier le produit qu'on a entre les mains, si préalablement on a acquis une connaissance suffisante des différents phosphates commerciaux.

La très grande multiplicité des modes de formation fait prévoir une très grande variété dans la composition. Tantôt les phosphates naturels ont formé des filons éruptifs ou des gîtes de contact ; tantôt, à l'autre extrémité de la série, ce sont des débris animaux, soit des ossuaires, soit des amas de déjections. La précipitation chimique au sein des mers anciennes a joué, dans la séparation des phosphates, le rôle le plus important, et, de la base au sommet des terrains sédimentaires, il n'est pas d'étage qui, en un point ou en un autre, ne fournisse un gisement. Quelle qu'en soit l'origine, il arrive souvent que ces gisements ont été modifiés après leur dépôt, soit par les actions subaériennes qui les ont dissous et ont métamorphosé les roches voisines, soit, au contraire, par les réactions de ces mêmes roches, dont l'influence a modifié la nature du phosphate originel.

Aussi, faut-il prendre en considération, dans l'analyse, pour ainsi dire tous les corps de la chimie, surtout si l'on veut descendre aux détails qui, ainsi que nous l'établirons, fournissent bien souvent les caractères les plus importants.

Les choses se compliquent encore avec les phosphates métallurgiques, et aussi avec les superphosphates, quand on a en vue de reconnaître les différentes substances mélangées.

Les corps dits *rares* ne sont pas à laisser de côté. On sait que la lithine, les terres analogues à la thorine, à la cérine, à l'yttria se rencontrent souvent dans les composés phosphatés. Je n'insisterai pas, et ajouterai seulement, comme exemple bien différent,

que j'ai été très surpris un jour de rencontrer du *sélénium* dans un échantillon de phosphate de Bamble très bien cristallisé.

Il faut s'efforcer, quand cela est possible, d'aller plus loin que l'analyse brute. Il faut chercher quels sont les gisements originels, quelles sont les bases qui étaient primitivement à l'état de phosphates ; quelles sont celles qui faisaient partie de la gangue silicatée ou carbonatée.

Le plus souvent, on trouvera des raisons de se décider dans la comparaison de plusieurs échantillons provenant du même gisement ; dans des triages mécaniques ; dans l'action des réactifs faibles ; enfin dans l'examen microscopique.

A d'autres points de vue, il y a encore à étudier à quel état se trouve le phosphate dans les terres cultivées, et quel état spécial il prend pour s'assimiler aux végétaux. Les cendres des végétaux elles-mêmes sont en réalité des phosphates et doivent être étudiées comme telles.

On voit quel champ varié s'offre à l'étude et combien il est loin d'être complètement exploré. Je reviens au point de départ, et je crois que l'instrument le plus efficace, pour cette étude, est une analyse exacte et complète.

Or, on sait quelles difficultés amène avec elle la présence de l'acide phosphorique dans la séparation et la détermination des autres corps. Dans la plupart des ouvrages chimiques, on a considéré ce cas comme un accident et cherché à le ramener au cas *dit* habituel, de l'absence des phosphates, par quelques artifices qui semblent théoriquement résoudre la question ; mais l'application de ces procédés n'est vraiment pas facile, dès qu'on est en présence de quantités notables d'acide phosphorique, ou quand il est nécessaire d'employer des prises d'essai un peu fortes pour la recherche d'éléments peu abondants.

Je me suis donc appliqué, dès l'abord, à chercher des méthodes rigoureuses et relativement simples, directes autant que possible, et j'aurai peu à peu l'occasion de développer les différents points que j'ai étudiés.

Étant données la diffusion extrême de l'acide phosphorique dans le règne minéral et sa présence constante dans les produits végétaux et animaux, on peut dire que l'analyse des matières phosphatées est la règle, loin d'être l'exception, et cela justifie amplement la recherche des méthodes directement applicables aux phosphates pour l'analyse complète des différents produits.

Dosage de l'or dans l'or brillant et les lustres du commerce.

Par M. SCHIRMER.

On sait que l'or brillant est un vernis formé d'une dissolution d'un composé organique sulfuré d'or dans un liquide suffisam-

ment visqueux pour pouvoir être appliqué au pinceau sur les surfaces polies du verre et des produits céramiques. Après incinération à un feu ne dépassant guère le rouge sombre, il reste une pellicule d'or métallique d'un aspect fort brillant, et dont la teinte et l'éclat dépendent de la pureté et de la quantité de l'or contenu dans la solution. Les liquides contenant moins de 7 à 8 pour 100 d'or en dissolution ne sauraient être compris sous la dénomination d'or brillant. Ils ne donnent, en effet, par l'incinération sur les émaux, que des lustres roses ou bleus plus ou moins intenses. L'ancien or Dutertre, ne contenant guère que 9 pour 100 d'or, donnait un dépôt métallique d'une minceur extrême et qui, le plus souvent, se voilait d'une teinte rose ou violacée. Jusque dans ces dernières années, trois ou quatre maisons allemandes avaient conservé le monopole de l'or liquide à 12 pour 100, donnant à la cuisson des dépôts métalliques brillants ayant franchement la couleur or, d'une solidité et d'une résistance au frottement qu'aucun autre produit similaire ne pouvait atteindre. Les procédés de fabrication s'étant répandus, un certain nombre de nouvelles maisons se sont fondées, tant en France qu'à l'étranger, et, la concurrence aidant, les prix sont tombés de 650 francs le kilo à 500 et même 480, prix que l'on peut considérer comme la limite extrême au-dessous de laquelle le fabricant ne saurait livrer un or à 12 pour 100. On conçoit facilement qu'il existe un intérêt majeur à contrôler le titre d'un produit aussi cher et dont la consommation européenne atteint le chiffre de plusieurs millions.

Une simple incinération ne saurait suffire, car, dans le but d'allonger la sauce ou de modifier le taux de l'or, on peut ajouter à la dissolution des composés d'argent, les résinates d'argent, par exemple. Il est vrai que la proportion de ce dernier métal ne saurait être considérable, car le dépôt métallique, après incinération, prendrait l'aspect verdâtre des alliages d'or et d'argent. Un bel or supporte aisément 8 pour 100 d'argent pour 92 d'or, sans que sa teinte en soit par trop modifiée. En outre, il existe toujours, dans la dissolution, un autre composé minéral servant de fondant, c'est-à-dire d'intermédiaire entre la couche métallique et l'émail ou le verre sur lequel l'or est appliqué. Ce fixateur est le plus souvent un sel de bismuth, fusible à basse température et soluble dans le véhicule liquide.

Cela dit, voici le mode opératoire qui m'a donné de bons résultats pour le dosage de l'or : On pèse rapidement (pour éviter les pertes par évaporation, car le liquide se concentre très vite à l'air) 10 gr. environ de l'or liquide à examiner, dans un creuset de porcelaine d'assez grandes dimensions. On évapore ensuite à une chaleur modérée (au bain de sable), de façon à chasser

toutes les parties volatiles à basse température, sans provoquer une ébullition tumultueuse, qui pourrait occasionner des pertes. On obtient ainsi un résidu se solidifiant par le refroidissement et composé de la partie minérale et des résines. On incinère alors à une température aussi basse que possible, car il faut éviter le moindre ramollissement de la couverte de porcelaine du creuset, qui pourrait dissoudre une certaine quantité d'or. Lorsque l'incinération est complète, on reprend par une eau régale composée de 2 parties de HCl et de 1 partie de AzO^3H à 36°, qui dissout rapidement l'or à froid ; on étend d'eau ; on décante sur un filtre, et on répète une fois ou deux le traitement à l'eau régale, en chauffant légèrement le creuset. On réunit toutes les liqueurs filtrées et les eaux de lavage, et l'on précipite l'or par le sulfate ferreux, suivant les méthodes connues.

Si, après le traitement à l'eau régale, le creuset restait taché intérieurement de plaques violacées ou rosées, c'est qu'une partie de l'or aurait passé dans la couverte, et il faudrait alors pulvériser le creuset aussi finement que possible et reprendre la poudre obtenue par l'eau régale à froid et rajouter cette dernière et les eaux de lavage au liquide précédemment obtenu. Du reste, si l'incinération a été bien conduite, cette complication n'est pas à redouter.

Urine anormale par excès d'acide urique.

Par M. C. CRINON.

Nous avons eu récemment à examiner une urine qui présentait un caractère que nous n'avions jamais eu l'occasion de rencontrer et qui, à cause de sa rareté, mérite d'être signalé.

Cette urine était limpide et ne laissait déposer qu'un sédiment insignifiant au bout de plusieurs heures de repos; aucun trouble ne se produisant à l'ébullition, nous étions disposé à conclure à l'absence de l'albumine, lorsque, après addition de quelques gouttes d'acide nitrique, nous vîmes se produire, à notre grande surprise, un trouble très prononcé de la liqueur, ne ressemblant toutefois en rien au précipité qu'on observe dans les cas où l'urine est albumineuse. Ne pouvant former que des hypothèses sur la nature du précipité qui s'était formé sous nos yeux à plusieurs reprises, et, d'autre part, n'ayant aucun renseignement sur les médicaments absorbés par le malade, nous poursuivîmes nos recherches, et nous fûmes assez surpris de constater que l'acide acétique et l'acide chlorhydrique produisaient un précipté aussi abondant que celui donné par l'acide nitrique, et, chose remarquable, le précipité formé, qui était insoluble dans l'alcool, se dissolvait dans un excès d'acide.

Nous trouvant en présence d'une urine anormale, nous avons signalé le fait à notre excellent confrère Mercier, qui a une grande habitude des analyses d'urine et qui nous a déclaré n'avoir jamais observé de précipitation se produisant dans les conditions ci-dessus indiquées. Procédant alors par élimination, il nous vint à l'idée que le précipité formé pourrait bien être de l'acide urique. Nous filtrâmes alors l'urine trouble que nous avions traitée par l'acide acétique, et le résidu recueilli sur le filtre nous donna très nettement la réaction de la murexide.

Le doute n'était plus permis; le précipité formé était de l'acide urique. L'urine qui nous avait été remise contenait donc un assez grand excès de cet acide, et cependant, l'examen microscopique n'accusait la présence d'aucun cristal d'acide urique dans le sédiment. Ce qu'il y a de curieux, et que nous n'avions jamais observé, c'est l'état de sursaturation de cette urine à l'égard de l'acide urique.

Il eût été intéressant de doser la quantité d'acide urique contenue dans cette urine, mais nous ne disposions que d'une cinquantaine de grammes au plus de ce liquide, et nos essais. répétés plusieurs fois, en avaient absorbé la plus grande partie.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique du plomb. — M. M. LUCAS (*Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 39). — Ce procédé permet de doser de très petites quantités de plomb. Il est basé sur ce fait que, lorsque le plomb n'existe qu'en minime proportion dans un liquide, et qu'on le précipite à l'état de sulfure, le sulfure de plomb ne se précipite que très lentement. Il colore simplement la liqueur et cette coloration est proportionnelle à la quantité de métal.

A la suite d'essais comparatifs, l'auteur a reconnu qu'il était avantageux d'opérer en liqueur légèrement alcaline. Le sulfure permet de déceler 0 gr. 00001 de plomb, sensibilité six fois plus grande que celle du chromate et vingt fois plus grande que celle de l'iodure. Seuls, les essais microchimiques ont une sensibilité qualitative plus grande. Pour ce dosage colorimétrique, les solutions de plomb doivent osciller entre 1 et 20 milligr. par litre.

On doit d'abord séparer le plomb des autres métaux susceptibles de donner un sulfure coloré, la méthode s'appliquant principalement au cuivre, bronze, laiton, papier d'étain, etc., si ce métal ne se rencontre qu'en minime proportion et comme impureté.

La solution azotique de 1 gr. de métal, débarrassée par filtration de l'étain et de l'antimoine, est additionné de 1 c.c. de SO^4H^2, évaporée jusqu'à un volume de 7 à 8 c.c., reprise par l'eau et mise à l'électrolyse dans un appareil de Riche, sous un courant de 2 volts et 0.3 ampère maintenu à peu près constant pendant douze heures. On siphonne alors le liquide et on vérifie l'absence du cuivre qui correspond toujours à celle du plomb.

Le cuivre, déposé au pôle négatif, et le plomb, au pôle positif, sont lavés, sans interrompre le courant, séchés rapidement et pesés ; en multipliant le poids de l'oxyde de plomb par 0.865, on obtient la teneur approximative du plomb. Si cette teneur est supérieure à 5 milligr., il y a avantage à opérer la pesée à l'état de sulfate sans filtration. Au-dessous de cette teneur, on opère le dosage colorimétrique.

On prépare les liqueurs suivantes :

1° Azotate de plomb neutre, contenant 1 gr. Pb par litre ;

2° Soude caustique, 300 gr. par litre ;

3° Azotate de sodium, 640 gr. par litre.

On redissout le bioxyde de plomb dans 1 c.c. d'acide nitrique nitreux obtenu par électrolyse de l'acide azotique. On lave le creuset avec un peu d'eau bouillante. On neutralise par la soude mesurée dans une burette de Mohr, on amène le volume à autant de fois 50 c.c. qu'on a pesé de milligr. de plomb. On ajoute 5 gouttes de sulfure d'ammonium.

D'un autre côté, on ajoute à des volumes connus de solution titrée de plomb, un volume de liqueur d'azotate de soude égal au volume de soude versé dans la liqueur à doser. De cette manière, toutes les liqueurs renferment la même proportion d'azotate de soude.

Ces diverses solutions sont placées dans des tubes de Nessler ou dans des tubes de verre bien incolore et de même dimension.

Il est bon de faire deux essais successifs. Il faut traiter toutes les solutions en même temps par le sulfure, de manière à éliminer les transformations dues au temps.

La précision de la méthode entre 0 gr. 004 et 0 gr. 0001 est de 10 pour 100 environ ; elle est donc très suffisante dans la pratique.

X. R.

Recherche du mercure et des iodures par la réaction de Nessler. — M. G. DENIGÈS (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, 1895, p. 354.) — L'iodure de dimercurammonium, qui se forme dans la réaction de Nessler, se produit lorsqu'on met en présence un sel mercurique, de l'ammoniaque, un alcali

caustique et de l'iodure de potassium. Il est nécessaire que ce dernier ne se trouve pas en dose trop considérable, car il empêcherait alors la réaction de se produire.

On conçoit qu'on puisse utiliser la réaction de Nessler, non seulement pour la recherche de l'ammoniaque, mais aussi pour la recherche des autres corps qui contribuent à produire la réaction, et notamment l'iodure et le mercure.

C'est cette généralisation de la réaction que s'est proposée l'auteur.

1° Recherche du mercure. — *Cas de solutions mercuriques simples.* — Pour réaliser la formation du précipité rouge d'iodure de dimercurammonium, on prend une solution de sublimé à 1 pour 100 environ; on en met 2 c. c. dans un tube avec 1 c. c. d'ammoniaque; on fait disparaître le précipité blanc, d'abord formé, par une quantité suffisante d'iodure de potassium (en général, 10 gouttes à 20 pour 100 suffisent). On ajoute 1 c. c. de lessive des savonniers et on agite; le précipité rouge brun caractéristique se forme aussitôt.

Pour la recherche analytique, deux cas peuvent se présenter: *a*) la solution renferme une proportion de sel mercurique correspondant à plus de 0 gr. 50 de mercure par litre; *b*) la solution est très étendue.

a) On opère comme précédemment, mais en ajoutant, goutte à goutte, la quantité d'iodure de potassium *strictement nécessaire* pour dissoudre soit le précipité formé par l'ammoniaque, soit celui que détermine, au début, l'iodure de potassium lui-même en produisant une teinte jaunâtre; on verse ensuite la lessive de soude et on agite.

b) Si la solution renferme moins de 0 gr. 50 de mercure par litre, on en prend 10 ou 20 c. c., on ajoute 1 c. c. d'ammoniaque et on verse toujours ce qui est juste suffisant d'iodure pour dissoudre le précipité formé; quand il y a très peu de mercure (0 gr. 01 à 0 gr. 02 par litre), une goutte d'iodure suffit; le trouble obtenu est alors plutôt blanchâtre que jaunâtre.

Cas de la recherche du mercure sous une forme quelconque. — Si la substance à analyser est liquide, on en prend 2 c. c.; si elle est solide, on en met quelques centigrammes dans un tube. Dans les deux cas, on ajoute 1 c. c. de HCl et 1/2 c. c. d'AzO^3H; on fait bouillir en agitant constamment le tube, jusqu'à ce que le volume soit réduit à quelques gouttes. On ajoute au résidu 5 c. c. d'eau, et on filtre si le liquide n'est pas limpide. On ajoute à la liqueur claire 2 c. c. d'ammoniaque et de 2 à 10 gouttes de solution d'iodure de potassium à 20 pour 100, selon la proportion présumée de mercure, puis on agite. Il peut arriver: 1° que le

liquide reste limpide ; dans ce cas, l'addition de soude fait apparaître la réaction ; 2° qu'il se forme un précipité blanc ou coloré. Si le précipité est blanc, il ne masquera pas sensiblement la coloration cherchée et il suffira, comme précédemment, d'ajouter directement de la soude au mélange pour le mettre en évidence. Si le précipité est coloré, on filtre, puis on ajoute la soude ; 3° qu'il se produise une coloration sans précipité, comme, par exemple, en présence du cuivre. On peut alors diluer suffisamment pour que la coloration soit peu prononcée et ne masque pas le précipité.

2° Recherche des iodures. — On opérera de préférence sur le liquide résultant du traitement par le sulfhydrate d'ammoniaque du produit analysé, si ce produit renferme des métaux précipitables par ce réactif, et s'il ne contient pas d'iodates.

Le liquide filtré est acidulé franchement par HCl. On fait bouillir quelques instants pour chasser H^2S ; on sursature par AzH^3 et on obtient une liqueur L tenant du soufre en suspension. On ajoute à cette liqueur un peu de lessive des savonniers et quelques gouttes d'une solution concentrée de bichlorure de mercure. On agite. S'il se produit un précipité rouge plus ou moins foncé, on peut conclure à la présence d'un iodure. En l'absence d'iode, le précipité formé par le sublimé serait d'un blanc très légèrement jaunâtre.

On peut aussi, au moment de faire l'essai, préparer dans un tube un mélange de 1 c. c. d'ammoniaque, 1/2 c. c. de soude et quelques gouttes de sublimé. On ajoute le mélange, de couleur jaunâtre, au liquide L.

Cette réaction est très sensible et applicable aux iodures insolubles, tels que ceux de mercure et d'argent. X. R.

Sur la dissémination de l'acide borique. — M. H. Jay (*Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 33) — L'acide borique a été dosé par l'auteur dans un grand nombre de substances végétales en utilisant la méthode indiquée, en 1895, par MM. Jay et Dupasquier.

Voici quelles sont les conclusions de ce travail très documenté :

1° Les vins sont, de tous les liquides végétaux examinés, les plus riches en acide borique. La proportion de cette substance dans chacun d'eux est relativement variable, car elle oscille du simple au quadruple. Le minimum a été observé dans un raisin blanc de Romorantin (Indre-et-Loire), qui renfermait 0 gr. 009 d'acide borique par litre — et le maximum dans un gamay d'Indre-et-Loire ; 0 gr. 033 d'acide borique par litre. La moyenne a été fournie par un aramon, un merlot et un pinot.

En calculant l'acide borique pour 100 de cendres, la dose minima a été de 0.47 dans le raisin de Romorantin, et la dose maxima de 1.65 pour le gamay d'Indre-et-Loire. La moyenne était de 0.8 à 1.2 pour 100 (aramon, merlot, cabernet-sauvignon, malbec, gamay, pinot);

2° Les cendres provenant des marcs des raisins étudiés ci-dessus renferment de l'acide borique, mais en proportion moindre que les cendres des vins. Le minimum a été de 0.14 pour 100 de cendres de marc de Romorantin et de 0.35 pour le merlot; la moyenne était de 0.25 pour 100 de cendres (gamay, gros noir du Cher);

3° Parmi les constituants solides et séchés de la grappe, les pellicules, examinées comparativement avec les pépins et les râfles dans cinq cépages différents, provenant de la même commune, ont présenté une quantité d'acide borique supérieure à celle donnée par les râfles, tandis que celle trouvée dans les pépins a été notablement inférieure. Mais si l'on considère simplement les cendres de ces matières, les proportions sont sensiblement identiques et varient, dans les pellicules, de 0.14 à 0.41 pour 100 de cendres, dans les râfles de 0.17 à 0.29 pour 100, et dans les pépins de 0.15 à 0.36 pour 100 ;

4° Les cendres des fruits, soit de la chair, soit des noyaux. sont riches en acide borique; 0.15 à 0.64 pour 100. Dans les cendres de varechs, feuilles de platane, sommités d'absinthe, fleurs de chrysanthèmes, oignons comestibles, la quantité d'acide borique varie de 0.21 à 0.41 pour 100 ;

5° Les plantes qui absorbent le moins d'acide borique sont les graminées — blé, orge, seigle, riz,— les champignons de couche et le cresson. Dans ces plantes, on trouve, au maximum, 0.05 d'acide borique pour 100 de cendres.

L'auteur a trouvé une quantité sensible d'acide borique dans la houille, les sels marins; des traces dans l'eau de Seine.

Il n'a pas rencontré l'acide borique dans un sel gemme. Sur les cendres d'un kilogramme de sang ou de lait, on ne trouve pas trace d'acide borique. On retrouve, par contre, cet acide dans les urines.

En résumé : 1° l'acide borique est très répandu sur la surface du globe; 2° il est absorbé par les végétaux : 3° il n'est pas assimilé par les animaux et est rejeté avec les déjections. X. R.

Réactif molybdique. — M. G. MEILLÈRE (*Journ. Pharm. et Chimie*, 15 janvier 1896, p. 61.) Le réactif molybdique tel que le prépare l'auteur se conserve pendant plusieurs mois. Voici sa formule :

Solution de molybdate d'ammoniaque à 15 pour 100	200 c. c.
Acide sulfurique au demi en volume	20 c. c.
Ajouter ensuite :	
Acide azotique pur	30 c. c.

Ce réactif est très sensible, grâce à sa teneur élevée en acide molybdique. Il peut, sans se décomposer, être porté à 100 degrés pendant quelques instants.

On peut s'en servir pour doser l'acide phosphorique (quand la présence d'acide sulfurique n'est pas contre-indiquée). Il suffit d'amorcer la précipitation par une légère chaleur et d'abandonner la liqueur au refroidissement ; au bout de douze heures, la précipitation est complète sans entraînement d'acide molybdique libre. Le précipité est lavé sur un petit filtre à vide, avec une solution saturée de nitrate d'ammoniaque, employée sans excès. On peut ensuite doser l'acide phosphorique par le titrage alcalimétrique du précipité avec une solution de potasse en présence de la phtaléine (procédé Pemberton).

Pour précipiter complètement l'arsenic, il faut prolonger l'action de la chaleur. Malgré la stabilité relative du réactif, il est difficile de saisir l'instant précis où finit la précipitation de l'arsenic et où commence celle des cristaux blancs produits par la décomposition du réactif. La présence de ces derniers, indice d'une précipitation complète de l'acide arsénique, ne gêne pas, si l'on a soin d'opérer la précipitation finale d'arséniate ammoniaco-magnésien en présence d'un excès suffisant de citrate alcalin. Il faut bien se garder alors d'employer un tartrate qui ralentirait considérablement la précipitation de l'arséniate double. X. R.

Détermination du degré d'oxydation des huiles. — M. W. BISHOP (*Journ. Pharm. et Chim.*, 15 janvier 1896, p. 55). — M. Livache a indiqué, en 1883, un procédé utilisant les phénomènes d'oxydation des huiles comme procédé analytique. Ce procédé était basé sur l'augmentation du poids des huiles en présence de plomb divisé, obtenu par précipitation d'un sel par une lame de zinc. Cette méthode ne s'applique qu'à l'huile de lin et elle est de trop longue durée.

L'auteur opère en divisant l'huile par de la silice précipitée, et en l'additionnant de résinate de manganèse, qui la met dans un état apte à absorber rapidement l'oxygène de l'air.

On emploie du résinate de manganèse qu'on prépare en purifiant le résinate commercial. On traite celui-ci par l'éther ou l'essence légère de pétrole ; on décante, on filtre, on distille, on enlève les dernières portions se dissolvant au bain-marie, et le résidu sec obtenu constitue le résinate pur, soluble, laissant à l'incinération 9.80 d'oxyde. On le réduit en poudre et on le conserve dans un flacon bouché.

Mode opératoire.— On pèse dans un verre de Bohême ou dans une capsule 5 à 10 gr. d'huile, et on y ajoute exactement

2 pour 100 de résinate — soit 0 gr. 2 pour 10 gr. — On porte le récipient au bain-marie, en agitant de temps en temps, jusqu'à dissolution complète; cinq à dix minutes suffisent. On laisse refroidir pendant quelques minutes.

On pèse 1 gr. de silice dans une capsule à fond plat de 55 mm. de diamètre, munie d'un petit agitateur en verre; à l'aide d'un tube éffilé, on y laisse tomber goutte à goutte, et sur toute la surface, une quantité d'huile d'un poids aussi rapproché que possible de 1 gr. 02 (1 gr. d'huile + 0 gr. 02 de résinate); on note le poids d'huile et le poids total. Au moyen de l'agitateur, on mélange intimement l'huile à la silice, de façon à avoir une masse divisée, parfaitement homogène, recouvrant tout le fond de la capsule. On abandonne à une température de 17 à 20 degrés pour les huiles siccatives, de 20 à 30 degrés pour les autres, et l'on pèse trois fois en vingt-quatre heures (soit, par exemple, au bout de six heures, seize heures et vingt-deux heures). A chaque pesée, on renouvelle les surfaces en remuant avec l'agitateur.

Le degré d'oxydation est fourni par l'augmentation maxima pour 100 gr. d'huile.

Voici les résultats obtenus par l'application de ce procédé :

Huiles soumises à l'essai.	Densité.	Degré d'oxydation	Degré moyen
Huile de lin indigène	0.9327	17.70 — 16.40	17.05
— — de la Plata	0.9304	15.45 — 15.00	15.20
— de chénevis	0.9287	14.55 — 14.30	14.40
— d'œillette indigène	0.9240	14.50 — 13.90	14 20
— de noix industrielle. . . .	»	13.70	13.70
— de coton démargarinée . .	0.9230	9.60 — 9.30	9.45
— — non démargarinée	0.9240	8.60	8.60
— de sésame du Sénégal. . . .	0.9215	8.95 — 8.50	8.70
— — des Indes . . .	0.9210	7.40	7.40
— d'arachide d'Afrique . . .	0.9160	6.70	6.70
— — blanche	0.9160	6.50	6.50
— de colza indigène.	0.9140	6.40 (?)	6.40 (?)
— — des Indes	0.9137	5.90 — 5.80 (?)	5.85 (?)
— d'olive	0.9155	5.30 (?)	5.30 (?)

Résultats.— Ces essais mettent en évidence l'infériorité reconnue des huiles de lin exotiques à faible densité, et montrent qu'il est possible d'établir, par comparaison, la mauvaise qualité d'une huile provenant d'une fraude habilement déguisée sous le couvert d'une densité normale.

L'huile d'arachide peut être considérée comme intermédiaire entre les huiles demi-siccatives (coton) et les huiles dites non siccatives (colza, olive). Pour ces dernières, il faut opérer à 20-30 degrés, et l'on ne peut même réaliser l'oxydation dans un temps très court.

Le degré d'oxydation permet de contrôler l'indice d'iode, et, dans certains cas, il peut même le remplacer avantageusement. Il fournit souvent une indication plus rationnelle et plus complète que l'indice d'iode, puisqu'il caractérise à la fois le pouvoir d'absorption et la vitesse d'oxydation.

Il peut servir pour l'identification des huiles et la recherche de certains mélanges. On peut l'appliquer à l'analyse des saindoux, mais, alors, il est préférable d'opérer sur les acides gras liquides séparés par le procédé Bockairy ou par le procédé Halphen. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique dans les produits de combustion du gaz d'éclairage. — MM. DENNSTED et G. AHRENS. (*Zeits. für anal. Chemie*, 1896, p. 1.) – Ce travail a pour objet la réfutation d'un article de Uno Collan paru en 1895, dans la *Zeits. fur anal. Chem.* D'après cet article, ce serait surtout en SO^2 que se transformerait le S du gaz d'éclairage dans les flammes ordinaires, même non éclairantes. MM. Dennstedt et Ahrens maintiennent des conclusions différentes, formulées par eux en réponse.

Les auteurs ont commencé par vérifier la méthode de Collan pour le dosage de SO^2 en présence de SO^4H^2 ; faire passer le gaz dans une solution titrée de CrO^3 ; réduire par le sulfate de fer ammoniacal le CrO^3 non modifié et titrer à nouveau par le caméléon. Ils l'ont trouvée très exacte pour le dosage de SO^2 seul. Mais SO^4H^2 était calculé par différence et ici les résultats variaient. Les auteurs ont donc cherché un moyen de doser directement le SO^2 et le SO^4H^2.

Ils ont fait arriver simultanément, dans un ballon de verre de 11 litres, du gaz d'éclairage et de l'air purifié (tour de Drehschmidt et flacon laveur interposé, ce dernier pour permettre l'appréciation du courant d'air); le tube adducteur de gaz était, à son extrémité inférieure, muni d'un bout de chalumeau, à l'orifice duquel on allumait ce gaz. Le tube abducteur des produits de la combustion était relié à un réfrigérant de Liebig, de 1 m. 50 de longueur, auquel se rattachaient les trois flacons à absorption de l'appareil de Drehschmidt pour le dosage du soufre, flacons renfermant comme d'ordinaire du K^2CO^3 et du Br. Le dernier flacon était relié à une trompe, permettant l'aspiration de l'air.

On conçoit que SO^4H^2 restait ou retombait dans le ballon, tandis que SO^2 se rendait dans les vases à absorption pour s'y oxyder.

On précipitait par le $BaCl^2$ le SO^4H^2 du ballon et celui des vases à absorption. Ce dernier procédé paraissant irréprochable, on opéra aussi par le CrO^3 normal. Pas de concordance. Y avait-il entraînement de SO^4H^2? Pour éclaircir ce point, on inséra un flacon humecté d'eau intérieurement. On y trouva du SO^4H^2, mais pas assez pour l'écart entre les résultats des deux genres de dosage. On ajouta une série de flacons de 750 c. c. Dans chacun d'eux on trouva encore SO^4H^2, et cela sans diminution sensible entre un flacon et le suivant. Les auteurs concluent à une oxydation de SO^2 par l'air. Ils confirment cette conclusion, d'une part, en ajoutant de l'O à l'air, ou en employant de l'O pur; d'autre part, en augmentant artificiellememt la teneur du gaz en S, ce à quoi ils parviennent en faisant passer ce gaz dans un flacon renfermant de l'eau et, au fond, du CS^2. Dans le premier cas, le SO^4H^2 produit par la combustion augmente; dans le second cas, il va constamment en diminuant. Ch. B.

Dosage volumétrique de l'acide titanique et du fer dans les minerais. — MM. H. L. WELLS et W. L. MITCHEL (*Journ. American chem. Soc.*, 1895). — 5 gr. de minerai bien pulvérisé sont attaqués par l'acide chlorhydrique dans un vase recouvert d'un verre de montre; on chauffe légèrement pendant quelques heures, pour aider l'attaque, et, lorsque celle-ci paraît terminée, on ajoute environ 50 c.c. d'un mélange à parties égales d'eau et d'acide sulfurique; on évapore jusqu'à l'apparition de vapeurs d'acide sulfurique. Après refroidissement, on ajoute 200 c. c. d'eau, et on chauffe jusqu'à dissolution complète des sulfates; on filtre dans une fiole jaugée de 1 litre. que l'on complète jusqu'au trait avec les eaux de lavage. 200 c.c. de cette liqueur, qui représentent 1 gr. de minerai, sont versés dans un vase conique et traités par l'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. On recouvre alors le vase au moyen d'un petit couvercle de porcelaine, et on chauffe jusqu'à disparition complète de l'acide sulfhydrique, ce dont on peut s'assurer au moyen du papier à l'acétate de plomb. Dans ces conditions. le fer est réduit au minimum, et, après refroidissement complet de la liqueur, celle-ci est titrée au moyen d'une solution de permanganate. Ce premier résultat donne la quantité de fer contenu dans le minerai.

Une autre portion de 200 c. c. de la liqueur primitive est traitée dans une fiole conique par 25 c. c. cubes d'acide sulfurique concentré et par 3 ou 4 baguettes de zinc chimiquement pur, qui sont suspendues dans le liquide au moyen de fils de platine attachés à un couvercle qui recouvre l'orifice

du vase. On chauffe le tout dans ces conditions trente ou quarante minutes ; l'air est totalement chassé et l'acide titanique réduit ; on fait ensuite arriver au sein du liquide un courant d'acide carbonique bien purifié, et on refroidit rapidement le liquide ; les baguettes de zinc sont retirées et lavées au moyen de la pissette à jet. La solution est titrée avec le permanganate, tout en continuant le courant d'acide carbonique ; on obtient ainsi le fer et l'acide titanique ; en retranchant de ce résultat la quantité de fer obtenue par le premier dosage, on a, par différence, la quantité d'acide titanique. H. C.

Dosage volumétrique de l'acide urique par la liqueur de Fehling. — E. RIEGLER (*Zeits. für anal. Chemie*, 1896, p. 31). — L'auteur trouve que la réduction produite par 1 gr. d'acide urique, agissant sur la liqueur de Fehling, correspond à 0 gr. 800 de Cu.

Mode opératoire. — Mettre dans un gobelet de verre de 300 c. c. l'acide urique pesé ; verser 50 c. c. eau, quelques gouttes lessive KHO et chauffer légèrement. A la solution, ajouter 30 c. c. solution de cuivre (34 gr. 6 sulfate dans 500 c. c. eau) et 30 c. c. solution alcaline de sel de Seignette (173 gr. de ce sel et 125 gr. KHO pour 500 c. c. d'eau) ; agiter avec une baguette verre, chauffer sur une toile métallique jusqu'à vive ébullition ; laisser ainsi cinq minutes ; séparer le précipité sur un petit filtre et laver complètement à l'eau chaude ; verser sur le filtre 20 c. c. AzO^3H de D. 1. = 1, chauffer dans une éprouvette, pour dissoudre tout le Cu^2O ; bien laver le filtre et, dans la solution, doser Cu.

Il faut préalablement donner à l'acide urique une forme qui se prête à la réduction. On peut le séparer à l'état pur par le procédé Ludwig Salkowski (*Zeits. für anal. Chemie*, 1885, p. 637), le dissoudre dans de l'eau avec quelques gouttes de lessive de potasse et le chauffer directement avec la liqueur de Fehling.

Pour des indications médicales, il faut le résultat plus promptement. On sépare sous forme d'urate d'ammoniaque par le procédé de Fokker. (Voir *Zeits. für anal. Chem.*, XIV, p. 206.)

Ch. B.

Dosage de la cellulose. — M. GERHARD LANGE (*Zeits. angew. Chem.*, 1895, XIX, p. 561.) — En 1889, une méthode de dosage de la cellulose fut publiée par l'auteur ; dans cette méthode, la substance à analyser était chauffée avec un alcali et une certaine quantité d'eau à la température de 150 degrés environ, au bain d'huile ; la cellulose était ensuite recueillie, lavée, séchée et pesée. De récentes expériences ont prouvé que le trai-

tement de la substance à analyser, opéré à une température de 180 degrés, donne une cellulose plus pure, qui ne contient plus qu'une quantité infime de matière azotée.

Dans ce nouveau procédé, on fait l'attaque dans un creuset de porcelaine non verni, de 65 mm. de hauteur environ, dans lequel on place la substance soumise à l'analyse, dont le poids doit être compris entre 5 et 10 gr. Cette substance, humectée d'une petite quantité d'eau, est traitée par trois fois son poids de potasse caustique bien exempte de nitrate, que l'on dissout préalablement dans 20 c. c. d'eau environ. Le creuset est ensuite placé sur le bain d'huile, de façon que le niveau de l'huile soit à la même hauteur que le liquide contenu dans le creuset. On agite la masse avec un thermomètre au début de la chauffe, car il se forme une abondante écume ; lorsque celle-ci est tombée, le creuset est couvert d'un couvercle percé d'un trou par lequel passe le thermomètre, et on maintient pendant une heure à la température de 175-180 degrés.

Lorsque la température est descendue à 80 degrés, on ajoute 75 c. c. d'eau chaude et on laisse refroidir, puis on neutralise l'acali en excès avec l'acide sulfurique ; on essore ensuite la cellulose, que l'on lave avec une solution faible de soude caustique.

La cellulose, bien essorée dans les conditions précédentes, est lavée à l'eau chaude, à l'alcool, à l'éther et pesée sur un filtre taré. On détermine la quantité de résidu fixe qu'elle donne, et le poids trouvé, diminué du poids primitif, donne la quantité exacte de cellulose pure.

Avec un peu de pratique, une analyse de ce genre peut être effectuée en deux heures et demie. H. C.

Sur les matières grasses du café. — M. E. SPAETH (*Chem. Ztg.*, n° 26, 1895). — L'auteur a obtenu les résultats suivants dans ses expériences relatives aux matières grasses du café, torréfié et non torréfié :

	Matières grasses du café non torréfié		Matières grasses du café torréfié	
	CAFÉ ORD.	FINE SORTE	CAFÉ ORD.	FINE SORTE
Indice de saponification.	176.6-177.3	176.2-176.4	177.3-179.4	178.3-178.5
— d'iode.	85-3	85.9-86.8	89.5-89.7	88.9-89.8
— de Reichert-Meissl	1.7	1.65	1.98	1.76
Acide oléique calculé d'après l'acidité libre. .	2.25	2.29	3.63	3.77
Réfractomètre à 25°. .	79.0	79.0-79.15	76.5-77.0	77.5

Il ressort de ces chiffres que la modification que subissent les matières grasses du café par le fait de la torréfaction est insignifiante. Pour constater une addition frauduleuse d'huile

minérale au café torréfié, on traite 100 à 200 gr. de café par l'éther de pétrole bouillant; on décante la solution après dix minutes, et on recommence ce traitement plusieurs fois. La solution grasse éthérée est évaporée; on agite le résidu avec de l'eau tiède, et on enlève la matière grasse avec de l'éther de pétrole.

On filtre; on chasse l'éther; on dessèche et on se sert du produit desséché pour rechercher les indices d'iode et de saponification. B. M.

Réactions de la digitaline. — M. KELLER (*Ber. Pharm. Ges.*, 1895, p. 275). — Les digitalines commerciales renferment quatre éléments principaux : la *digitonine*, glucoside se dédoublant en digitogénine, dextrose et galactose; la *digitaline*, glucoside amorphe se dédoublant en digitalogénine, sucre de raisin et digitalose; la *digitaléine*, glucoside cristallisé : produits de dédoublement non connus, et la *digitoxine*, produit amer, non glucoside.

L'auteur mélange la substance à caractériser avec 3 à 4 c. c. d'acide acétique, ajoute une goutte de Fe^2Cl^6 étendu, de manière à ce que la liqueur soit faiblement colorée en jaune, puis un volume égal de SO^4H^2. On ne mélange pas et on observe les zones colorées qui se forment :

Digitonine. — Zone rose se décolorant bientôt.

Digitaline. — Zone rouge carmin vif très stable, encore sensible avec 1/20 de milligramme par centimètre cube.

Digitaléine. — Zone rouge vif disparaissant rapidement.

Digitoxine. — D'abord zone vert brun sale, se modifiant rapidement : brun rouge à la partie supérieure de SO^4H^2 et vert bleu, puis bleu indigo au-dessus de la zone précédente. Cette réaction, très stable et très sensible, caractérise l'extrait ou l'infusion de digitale. C. F.

Dosage de l'émétine dans l'ipéca. — M. MENDINI. (*Boll. chimico-farmaceutico*, octobre 1895, p. 589). — On épuise 10 gr. de poudre d'ipéca, par le chloroforme ammoniacal, dans un appareil de Soxhlet, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de réaction avec le réactif de Mayer, ce qui exige environ trente heures, si l'appareil fonctionne régulièrement On distille le liquide chloroformique et on traite le résidu non séché complètement avec 100 c. c. d'eau acidulée par HCl. On filtre, au moyen d'un aspirateur, le liquide passant très difficilement, et on lave avec un peu d'eau distillée, jusqu'à ce qu'une goutte ne précipite plus par l'ammoniaque. On précipite le liquide

filtré par l'ammoniaque ; on recueille le précipité sur un filtre séché à 100 degrés et taré ; on lave avec 40 à 50 c. c. d'eau. On sèche à 100 degrés et on pèse. L'émétine qu'on obtient est jaune clair, mais, après avoir été séchée à 100 degrés, elle devient brune, comme celle obtenue par les autres procédés. Les résultats obtenus par l'application de la méthode ci-dessus sont très satisfaisants. X. R.

BIBLIOGRAPHIE

Précis de Chimie atomique en tableaux schématiques coloriés, par J. Debionne, professeur à l'École de médecine d'Amiens. 1 volume in-16, de 192 pages, avec 43 planches comprenant 175 figures coloriées. (MM. J.-B. Baillère et fils, éditeurs.) — *Prix : 5 fr.* — L'auteur a donné dans cet ouvrage une représentation graphique fort ingénieuse des principaux groupes de composés chimiques.

L'idée de cette représentation lui a été suggérée par les difficultés qu'ont les débutants à se reconnaître dans les ouvrages théoriques trop abstraits. Parler aux yeux, telle a été la préoccupation de M. Debionne.

L'originalité de ce traité de chimie atomique, est que les composés chimiques les plus importants y sont représentés schématiquement par des couleurs et des signes conventionnels.

Voici l'indication de ce que représentent les 43 planches :

I. Signes conventionnels. — II à V. Types chimiques (substitution des atomes) — VI à XX. Types chimiques (addition d'atomes). — XXI à XXVII. Ammoniaques composées (molécule simple). — XXVIII et XXIX. Alcaloïdes secondaires et tertiaires. — XXX et XXXI. Ammoniaques composées (molécule double). — XXXII. Dialcalamides. — XXXIII. Ammoniaques composées (molécule triple). — XXXIV à XXXVI. Hydrazides. — XXXVII et XXXVIII. Benzine et produits de substitution. — XXXIX et XL. Phénols. — XLI. Aldéhydes. — XLII. Crésol-Quinones. — XLIII. Homologues supérieurs.

Ce qu'il faut faire ressortir, c'est l'idée ingénieuse, la simplicité et la facilité de compréhension de cette méthode graphique figurée qui ne peut manquer de rendre de réels services dans l'enseignement de la chimie. X. R.

L'Eau potable, par M. F. Coreil, directeur du Laboratoire municipal de Toulon. 1 vol. in-16 de 359 pages (MM. J.-B. Baillère et fils, éditeurs). *Prix : 5 fr.* — L'auteur a condensé, dans ce volume, tous les renseignements qui peuvent intéresser les chimistes, pharmaciens, médecins, appelés à étudier des questions relatives aux eaux.

Le volume est divisé en cinq parties :

Dans la première, l'auteur examine les divers éléments de l'eau potable, les relations des eaux avec les maladies et les propriétés des diverses eaux potables. La deuxième partie comprend l'analyse chimique.

Dans la troisième partie, il traite de l'examen microscopique des eaux. La quatrième partie a trait à l'analyse bactériologique ou biologique. Enfin, dans la cinquième partie, il passe en revue les procédés les plus répandus d'amélioration ou de stérilisation des eaux. X. R.

Cours élémentaire de chimie à l'usage des lycées, des collèges, des candidats au baccalauréat et des élèves en médecine, par M. le docteur Istrati, professeur de chimie à l'Université de Bucarest (Carré, éditeur). 1 volume de 560 pages avec 254 figures dans le texte. — *Prix : 12 fr.* — Cet ouvrage, écrit de main de maître, a eu les honneurs d'une belle préface de M. Ch. Friedel, membre de l'Institut. Les dernières lignes de cette préface sont conçues en des termes qu'il convient de reproduire ici, pour indiquer la valeur que l'ami et disciple de Wurtz attache à l'œuvre de l'éminent professeur roumain, ami de la France.

« Tel qu'il est, dit M. Friedel, avec la richesse de faits qu'il contient, « avec son exposition méthodique, claire et simple, je ne doute pas « qu'il ne rende de grands services et qu'il ne soit apprécié des lecteurs, « comme il l'a été des juges les plus compétents à la fois par leur auto- « rité scientifique et par leur expérience de l'enseignement. »

On trouve encore, à la fin de ce beau volume, une vingtaine de pages biographiques sur quelques-uns de nos plus célèbres chimistes, ainsi que les portraits de neuf d'entre eux. A. S.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Revue de chimie industrielle (B. Tignol, éditeur). — La direction de la *Revue de chimie industrielle*, devenue vacante par la mort de notre regretté et savant confrère Villon, vient d'être confiée à M. Ferdinand Jean.

Nous ne pouvons qu'approuver l'éditeur de la *Revue* d'avoir fait choix d'un rédacteur en chef aussi autorisé. La *Revue de chimie industrielle* continuera à rendre de réels services aux industriels et aux chimistes, en les renseignant exactement sur le mouvement scientifique et industriel qui se poursuit en France et à l'étranger.

La lutte que notre pays doit soutenir sur le terrain de l'industrie chimique est vive, et l'on ne saurait trop encourager ceux qui apporteront leurs travaux à une revue aussi intéressante.

Question posée par un de nos abonnés. — Quel procédé *pratique* et *suffisamment exact* peut-on employer pour doser le tannin dans les vins, les procédés de Manceau, d'Aimé Girard, de Gayon étant trop compliqués ou trop délicats pour la pratique courante?

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 1er juillet au 6 septembre 1895 (1).

248,565. — 1er juillet.— **Maulhiot, Glutron et Gennard.**— Gélatine phosphatée farinacée; vermicelline de gélatine phosphatée et machine servant à la préparation des dits produits.

248,638. — 3 juillet. — **Linde.** — Nouveau procédé et appareil pour produire de l'oxygène.

248,670. — 4 juillet. — **Bullier.** — Procédé de préparation électrolytique des carbures ou acétylures des métaux alcalins et alcalino-terreux.

248,732. — 8 juillet. — **Peniakoff.** — Procédé de fabrication du sulfure d'aluminium seul ou combiné avec d'autres sulfures.

249,057. — 22 juillet. — **Luckow.** — Procédé pour obtenir rationnellement des oxydes, suroxydes et sels insolubles ou difficilement solubles, en faisant des bains de sels fortement dilués et en faisant agir le courant électrique.

249,316. — 30 juillet. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé de préparation d'acide métanitraniline-sulfonique et de ses analogues.

249,480. — 8 août. — **Société Ackermann et Cie.** — Agglomération du carbone amorphe et du carbone cristallisé et leur combinaison, ensemble ou séparés, avec un métal ou composé métallique quelconque par l'électricité.

249.714. — 20 août.— **Marquart.** — Mode de préparation de l'iodoforme hexaméthylènamine et ses combinaisons avec les halogénures alcooliques.

250,008. — 31 août. — **Société chimique des usines du Rhône.** — Perfectionnements à la préparation de la vanilline, par l'aldéhyde protocatéchique.

250,116. — 6 septembre.— **Strehlenert.** — Perfectionnement dans la fabrication du phosphore.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'etranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un chimiste expérimenté, bon analyste, connaissant la bactériologie, muni d'excellentes références, demande une situation dans un laboratoire ou dans l'industrie. — S'adresser à M. Schlumberger, secrétaire général du Syndicat, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil (Seine).

Un chimiste métallurgiste, ayant deux ans de pratique, demande une place analogue. Bonnes références. — S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Le Gérant : C. CRINON.

6648. — Paris. Impr. Éd. DURUY rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Contribution à l'étude des méthodes d'analyse des vins. Évaluation de l'acidité due aux acides volatils ;

Par M. L. MAGNIER DE LA SOURCE.

Parmi les procédés proposés tour à tour pour déterminer la part qu'il convient d'attribuer, dans l'acidité totale d'un vin, aux acides volatils (1), deux surtout méritent de fixer l'attention.

Le premier, étudié par M. Muller (2) peut se résumer ainsi :

a) Déterminer, en se servant de phénolphtaléine comme indicateur, l'acidité totale d'un volume connu de vin préalablement purgé d'acide carbonique ;

b) Évaporer avec précaution le même volume de vin à consistance d'extrait ; reprendre deux fois par l'eau, en renouvelant chaque fois l'évaporation, et déterminer enfin l'acidité de l'extrait.

La différence entre l'acidité initiale et celle de l'extrait donne la valeur des acides volatils.

Le second procédé, étudié par MM. Burcker et Jay (3), présente cet avantage qu'il permet de titrer *directement* les acides volatils. A cet effet, on distille un volume connu de vin dans un courant de vapeur d'eau ; les acides volatils sont entraînés, et on arrête la distillation lorsque le volume du liquide recueilli est égal à quatre fois environ celui du vin mis en expérience. Il ne reste plus qu'à déterminer l'acidité du liquide distillé.

Ce procédé conduit à de très bons résultats. Malheureusement, son application est assez pénible, car chaque distillation doit être prolongée de une heure à une heure et demie, et une surveillance de tous les instants est indispensable. Le procédé de M. Muller est, à coup sûr, bien plus rapide, mais il nécessite une certaine habileté, et surtout une grande habitude ; telle est sans doute la raison pour laquelle les chimistes qui l'ont employé préfèrent substituer l'évaporation dans le vide (4) à l'évaporation à feu nu conseillée par M. Muller.

En opérant de la sorte, le résultat n'est obtenu qu'au bout de quelques jours, mais l'opération se fait pour ainsi dire toute

(1) Les acides volatils qui peuvent se rencontrer dans les vins sont assez nombreux, mais celui qu'on a toujours en vue, au cours d'une analyse commerciale, est l'acide acétique.

(2) *Bull. Soc. chim. de Paris*, 3e série, t. VII, p. 830 et suiv.

(3) *Bull. Soc. chim. de Paris*, 3e série, t. XIII, p. 642-644.

(4) Sanglé-Ferrière. — *Encyclopédie chimique*. Analyse des matières alimentaires, t. X, p. 127.

Burcker. — *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIII, p. 646.

seule, sans nécessiter aucune surveillance et sans comporter d'autre cause d'erreur que celle provenant de l'incertitude des déterminations acidimétriques, incertitude fort limitée d'ailleurs. Il y a donc là un progrès sensible, et le procédé de M. Muller, modifié de la sorte, devient d'une application extrêmement commode. Le chimiste obligé de procéder à un grand nombre de dosages d'acides volatils y trouve une réelle économie de temps et le préfère sans hésitation à celui de l'auteur, toutes les fois qu'il n'y a pas pour lui nécessité de faire connaître immédiatement le résultat de l'analyse.

Et pourtant, cette méthode, déjà si simple, peut encore être simplifiée. L'évaporation dans le vide n'est pas, en effet, d'une nécessité absolue, puisque les tensions des vapeurs sont sensiblement les mêmes dans les gaz, et en particulier dans l'air, que dans le vide le plus parfait. La rapidité de l'évaporation est seulement moins grande.

Si, pour compenser le ralentissement de l'évaporation, on diminue le volume de la prise d'essai et on augmente la surface du liquide, on peut arriver aussi rapidement dans l'air que dans le vide, à éliminer la totalité des acides volatils. Depuis longtemps déjà, j'opère de la manière suivante, et les résultats obtenus m'ont constamment donné toute satisfaction :

Deux cristallisoirs de 4 cm. de rayon et de 2 cm. de hauteur reçoivent 5 c. c. du vin à essayer, préalablement privé d'acide carbonique. L'un d'eux est placé dans une cloche en présence d'acide sulfurique concentré et de potasse caustique. Le second reçoit 5 gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine à 0 gr. 5 pour 100 c.c. On sature le vin au moyen d'une liqueur de baryte exactement titrée et dont la dilution est telle que 1 c.c. de cette solution sature environ 0 gr. 004 d'acide sulfurique. La matière colorante du vin vire tout d'abord ; on s'arrête lorsque la teinte du liquide passe brusquement au violet, signe du virage de l'indicateur très facile à saisir. On note le nombre de centimètres cubes de baryte employés.

Le cristallisoir soumis à l'évaporation spontanée sous la cloche dont il a été question plus haut, est abandonné à lui-même pendant deux jours. Au bout de ce temps, et par une température d'environ 15 degrés, l'extrait est sensiblement sec. On le reprend par 2 c.c. d'eau tiède et on évapore à nouveau. Deux jours plus tard, c'est-à-dire quatre jours après le début des opérations, le nouvel extrait est dissous dans l'eau tiède et son acidité déterminée comme il a été dit précédemment. La différence des deux nombres de centimètres cubes de baryte, évaluée en acide sulfurique, conformément à l'usage admis par les œnologues français, donne la valeur de l'acidité volatile du vin. Le départ de

l'acide acétique est si complet dans ces conditions, qu'un vin partiellement transformé en vinaigre, et dont l'acidité totale évaluée en SO^4H^2 s'élevait à 29 gr. 80, n'a laissé que 1 gr. 60 d'acides fixes après avoir été soumis au traitement décrit ci-dessus.

Le vin soumis à l'analyse est-il suspect d'avoir été partiellement neutralisé, soit par un alcali, soit par un tartrate neutre ? Le procédé doit alors être modifié, car la part d'acidité attribuée aux acides volatils serait parfois singulièrement réduite.

Au lieu d'opérer directement sur le vin, on opérera, dans ces cas, sur le vin additionné, dans chaque cristallisoir, de 2 c.c. [très exactement mesurés à l'aide d'une pipette à deux traits (1) et à tube étroit] d'une solution fraîchement préparée de 25 gr. environ d'acide tartrique pour 1 litre d'eau. Le déplacement des acides volatils est alors rendu possible, et la différence des nombres de centimètres cubes de baryte indique, comme dans l'essai direct sur le vin, la valeur de l'acidité volatile.

Il importe de remarquer qu'une légère augmentation des acides volatils obtenue en opérant de la sorte ne prouve pas que les vins aient été partiellement saturés. Beaucoup de vins naturels donnent, après traitement par un excès d'acide tartrique, une proportion d'acides volatils un peu plus élevée que celle fournie par l'essai direct. L'augmentation observée reconnaît des causes multiples : déplacement partiel de l'acide chlorhydrique du chlorure de potassium par l'acide tartrique ; destruction de certains équilibres qui s'établissent parfois entre les dernières traces d'acide acétique libre et les tartrates naturellement renfermés dans le vin, etc... ; mais, toutes les fois qu'un vin fortement piqué a été partiellement saturé, la différence des résultats obtenus par les deux méthodes est telle qu'aucun doute ne saurait subsister ; on en jugera par les exemples suivants :

VINS NATURELS.

	Acidité volatile déterminée directement sur le vin.	Acidité volatile déterminée après addition d'un excès d'acide tartrique.
Vin de la Gironde.	0 gr. 52 par litre	0 gr. 67 par litre.
Vin de coupage piqué	2 56 —	2 64 —
— — —	2 32 —	2 60 —
Vin de Tunisie malade	2 58 —	2 88 —
Vin d'Algérie —	1 56 —	1 76 —
— — —	1 47 —	1 72 —

(1) Il est inutile, bien entendu, que la pipette soit exactement jaugée ; ce qui importe, c'est que les deux volumes mesurés soient rigoureusement égaux.

VINS PARTIELLEMENT SATURÉS.

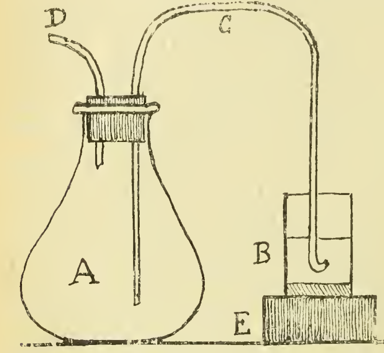
Vin traité par le sel de Seignette.	0 gr. 68 par litre	1 gr. 40 par litre.
— par le tartrate neutre de potasse.	2 40 —	3 33 —
— par l'ammoniaque. . .	2 » —	2 72 —

Des expériences directes nous ont d'ailleurs appris qu'une addition suffisante d'acide tartrique ramène toujours, dans un vin partiellement saturé, l'acidité volatile à la valeur qu'elle présentait avant tout traitement.

Siphon-décanteur pour analyses;

Par M. D. SIDERSKI

Un grand nombre de précipités possèdent la propriété de bien se déposer, de façon à rendre possible la décantation du liquide surnageant. Cette décantation est cependant une opération délicate, si l'on veut éviter tout entraînement de précipité. On a songé à l'emploi de pipettes maintenues verticalement par des pinces, etc.; mais ce système est peu commode, surtout si l'on a affaire à des liquides contenant de l'ammoniaque, de l'acide chlorhydrique, etc.



J'ai adopté dans mon laboratoire une disposition bien simple et fort pratique, d'un emploi général. C'est un siphon-décanteur que le chimiste compose lui-même avec les ustensiles du laboratoire. Cet appareil est représenté par la figure ci-contre.

A est un ballon conique fermé par un bouchon à deux trous, donnant passage à un tube recourbé *D* et à un autre tube plus long, *C*, recourbé deux fois à angle droit et effilé à l'un de ses bouts en pointe ouverte, légèrement recourbée. Cette dernière descend dans le vase *B* contenant le liquide et le précipité et placé sur un bloc de bois *E*. On a glissé l'autre branche du tube *C*, de façon à descendre la pointe effilée au-dessus et à fleur du précipité contenu dans *B*. En aspirant par *D*, on amorce le syphon *C* et tout le liquide clair du vase *B* passe dans *A*, sans aucun entraînement de précipité.

Je pense que cet appareil, que chacun construira soi-même, rendra service à tous ceux qui s'occupent de chimie analytique, et c'est à ce seul titre que je prends la liberté de le recommander.

Dosage du tannin dans les vins.

M. Carles nous a adressé la lettre suivante, qui donnera peut-être satisfaction à celui de nos abonnés qui a demandé qu'on lui indiquât un procédé pratique pour le dosage du tannin dans les vins :

Bordeaux, le 2 février 1896.

Mon cher ami,

Un de vos abonnés désire qu'on lui indique un procédé simple et exact pour le dosage du tannin dans les vins ; vous pouvez lui indiquer la méthode suivante, que j'emploie depuis vingt-cinq ans, et que j'ai publiée, en 1895, dans une brochure sur le *Collage des vins et autres boissons fermentées* (page 45). C'est le seul procédé qui donne satisfaction aux tanneurs qui me font titrer leurs écorces.

Voici en quoi il consiste : on pèse 5 gr. de gélatine-grenétine premier choix, qu'on fait dissoudre à chaud, au bain-marie, dans 300 gr. environ d'eau distillée ; après dissolution, on passe dans une carafe jaugée de 1 litre ; on rince à plusieurs reprises la capsule à l'eau distillée chaude, et on ajoute les eaux de lavage à la solution primitive ; on laisse refroidir et on complète le volume de 1,000 c. c. à 15 degrés.

Si l'on veut conserver cette solution pour l'usage, on empêche son altération en remplaçant 200 gr. d'eau par autant d'eau de laurier-cerise, ou encore en remplaçant 100 à 150 gr. d'eau par un même poids d'alcool fort. Cette liqueur devient opaque avec le temps. Au moment de l'emploi, on l'éclaircit en la chauffant à 35 degrés. On la refroidit ensuite à 15 degrés. Elle reste alors limpide pendant un temps qui varie de douze à trente-six heures, selon la saison.

25 c. c. de cette solution de grenétine précipitent à froid 0 gr. 10 de tannin pur de noix de galle, dissous dans 10 gr. d'eau.

Pour pratiquer le dosage d'un liquide tannique (vin ou infusion de tan), on en prend un certain volume, dans lequel on verse, avec une burette graduée, la solution de grenétine. Le point de saturation est facile à saisir : on n'a qu'à filtrer une partie de la liqueur sur un petit filtre sans plis et à répartir le liquide filtré dans deux tubes. Dans l'un de ces tubes, on verse une goutte de solution de gélatine, pour s'assurer que tout le tannin a été précipité ; dans l'autre tube, on ajoute une goutte de liquide tannique pour s'assurer qu'on n'a pas ajouté trop de solution gélatineuse. Si cette solution a été ajoutée en excès, il faut recommencer l'essai.

Veuillez agréer, etc.

Sur le dosage de la potasse par le procédé Carnot.

Nous recevons d'un de nos abonnés la lettre suivante, que nous nous empressons de publier :

Paris, le 31 janvier 1896.

Monsieur,

J'ai eu dernièrement un grand nombre d'analyses complètes de cendres de matières végétales à effectuer, et, pour exécuter rapidement ce travail, j'ai naturellement eu recours aux méthodes volumétriques.

Quoique la préparation des liqueurs titrées soit toujours une opération assez longue, on a bien vite regagné le temps passé a ce travail préliminaire, si le nombre des dosages est suffisant ; les opérations marchent ensuite avec une rapidité qu'on ne saurait atteindre par les méthodes pondérales.

Ayant donc organisé le titrage volumétrique de la chaux, de la magnésie, de l'acide phosphorique, du fer et du chlore, je désirais doser la potasse de la même façon et employer, par conséquent, le procédé indiqué par M. Carnot.

Je dois dire que je n'avais jamais pratiqué cette méthode, et j'ai suivi scrupuleusement la description détaillée qu'on en trouve dans le *Traité des matières agricoles*, de Grandeau :

Quand on mélange une solution aqueuse d'hyposulfite de soude avec un égal volume d'une solution alcoolique de chlorure de bismuth, on obtient un hyposulfite double, soluble dans l'alcool fort.

Si alors, à cette solution limpide, on ajoute une trace d'un sel de potasse, on obtient immédiatement un très beau précipité jaune d'hyposulfite de potasse et de bismuth, complètement insoluble dans l'alcool.

On filtre ce précipité, on le lave à l'alcool, et, après l'avoir dissous dans de l'eau, on dose la potasse qu'il contient en titrant par l'iode l'acide hyposulfureux qui s'y trouve.

Or, dans des essais préliminaires, en liqueur très faiblement acide, j'ai ajouté les quantités prescrites, ainsi que des quantités variées, des liqueurs d'hyposulfite et de bismuth; j'ai soigneusement et rapidement lavé le précipité à l'alcool, et, dans ces quelques essais, le titrage m'a donné des résultats tellement dissemblables que, faute du temps suffisant pour étudier la méthode, j'ai renoncé à l'employer.

Le précipité obtenu était d'autant plus riche en acide hyposulfureux que les quantités des liqueurs d'hyposulfite et de bismuth avaient été plus élevées.

Y a-t-il un tour de main, des précautions spéciales, que j'ignore ?

Je suis certain que beaucoup de vos lecteurs ne seraient pas mécontents d'avoir des renseignements précis sur le mode opératoire à suivre pour obtenir des résultats exacts par une méthode aussi séduisante que celle donnée par M. Carnot. Les dosages de potasse sont fréquents dans certains laboratoires industriels et les méthodes pondérales sont bien fastidieuses.

Recevez, etc. (*Un de vos abonnés.*)

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage cyanimétrique du cuivre. — M. G. DENIGÈS (*Bull. Soc. phar. de Bordeaux*, 1896, p. 18). — Parkes a indiqué, pour le dosage du cuivre, de verser, jusqu'à décoloration, une solution de cyanure de potassium dans une solution ammoniacale du sel cuivrique à titrer. Diverses modifications ont été proposées : emploi d'une solution tartro-alcaline, emploi de carbonate d'ammoniaque (Fleck), etc.

Mais les divers auteurs sont unanimes à reconnaître que, pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut toujours opérer dans des conditions aussi identiques que possible au point de vue de la concentration, de la nature des matières en présence, etc.

L'auteur a remarqué qu'en opérant à l'ébullition et en milieu ammoniacal, la réaction était beaucoup plus régulière, sensiblement indépendante de la composition du milieu, et permettait d'effectuer avec exactitude le dosage du cuivre.

Il a vérifié la méthode sur des solutions de sulfate de cuivre pur, dont le titre variait de 2 à 40 gr. par litre.

Dans une capsule de porcelaine, on verse 10 c. c. de solution cuivrique, 10 c. c. d'ammoniaque, puis un peu d'eau (0 à 40 c.c.). On porte à l'ébullition et on verse goutte à goutte, mais assez rapidement, une solution de cyanure de potassium équivalente à une liqueur décinormale d'azotate d'argent (titrée en liqueur ammoniacale et avec l'iodure de potassium comme indicateur). Lorsque la teinte bleue est très affaiblie, *l'ébullition étant toujours maintenue constante et vive*, on ne verse les dernières gouttes de cyanure que toutes les trois ou quatre secondes, jusqu'à décoloration complète. Les résultats ont été bien proportionnels à la teneur en cuivre. Ils ne changent pas si l'on double la dose d'ammoniaque ou si l'on ajoute des sels ammoniacaux, à condition que leurs quantités ne dépassent pas 1 gr. à 1 gr. 5 par prise d'essai.

1 c. c. de cyanure de potassium, équivalant à une solution argentique décinormale, correspond à un dix millième de molécule de sel cuivrique ou d'atome de cuivre, multiplié par la constante 0.594. L'équation théorique suivante exigerait 0.500 comme coefficient :

$$4\,CyK + R''Cu = Cy^2Cu,\ 2\,CyK + R''K^2$$

En opérant comme ci-dessus, on peut doser le cuivre au moyen du cyanure de potassium; soit n le nombre de c. c. de la solution décime nécessaires pour amener la décoloration, la quantité de métal sera :

$$(n - 0.1) \times 0.594 \times 0.00635$$

0 c. c. 1 étant une constante qui a été déterminée par l'auteur comme correspondant à l'exactitude des résultats. X. R.

Dosage polarimétrique de l'acide tartrique. — M. A. COLSON (*Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 158). — L'auteur avait constaté antérieurement que la déviation polarimétrique de solutions aqueuses de tartrate d'éthylènediamine est proportionnelle à la quantité de tartrate dissous. Il a remarqué aussi qu'un léger excès d'éthylènediamine donne de la stabilité au pouvoir rotatoire et que celui-ci n'est que légèrement influencé par les variations de température.

Il en a déduit la méthode de dosage suivante :

On ajoute à la solution d'acide tartrique pur une solution d'éthylènediamine, jusqu'à ce que la liqueur soit nettement alcaline. La solution ne doit pas contenir plus de 100 gr. d'acide par litre. On n'observe le pouvoir rotatoire que le lendemain du jour où l'on a effectué la solution (la déviation de la solution diminue légèrement par ce repos).

En opérant avec un saccharimètre à pénombres, sur une longueur de 20 cm., on obtient la quantité d'acide tartrique contenue par litre de la solution en appliquant la formule.

$$q = 0.1965\ n$$

(q étant la quantité d'acide tartrique en gr. par litre et n la déviation exprimée en minutes).

Ainsi, une solution à 100 gr. d'acide par litre dévie de 8°29 = 509 minutes; donc $509 \times 0.1965 = 100$.

En opérant avec un saccharimètre de Werlein sur une longueur de 50 cm., la quantité d'acide tartrique par litre de liqueur est exprimée par la formule

$$q = 1.035\ \Delta$$

Δ étant la déviation exprimée en divisions saccharimétriques.

Ce procédé peut donner d'utiles indications pour le cas d'un mélange d'acides végétaux ; pour doser, par exemple, l'acide tartrique mélangé à l'acide citrique. Le citrate d'éthylènediamine n'altère pas, en effet, sensiblement le pouvoir rotatoire du tartrate.

Ainsi, une solution contenant 100 gr. d'acide tartrique et 100 gr. d'acide citrique dévie de 101 div. 3, tandis qu'une solution renfermant 100 gr. d'acide tartrique seul dévie de 98 div. (ces nombres étant obtenus dans les deux cas avec un saccharimètre Werlein, en opérant à 14 degrés dans un tube de verre de 50 cm.).

La différence de déviation paraît être fonction de la densité de la liqueur. Voici les densités de quelques solutions de tartrate d'éthylènediamine :

Solution	renfermant	200	gr. d'acide	tartrique par litre	1.125
—	—	100	—	—	1.064
—	—	50	—	—	1.033
—	—	25	—	—	1.015
—	—	12.5	—	—	1.008

L'écart entre la déviation d'un mélange de sels et la déviation du tartrate pur d'éthylènediamine croît avec la teneur en tartrate et avec la densité, et cela, suivant la formule empirique :

$$0.4\ q\ (d' - d)$$

q étant la quantité d'acide tartrique obtenue par la formule $q = 1.035\ \Delta$, d la densité du tartrate d'éthylènediamine renfermant q gr. d'acide tartrique par litre, et d' la densité de la solution soumise à l'expérience et déterminée à l'aréomètre.

Exemple : Le mélange renferme 100 gr. d'acide tartrique et 100 gr. d'acide citrique. Sa déviation au saccharimètre est égale à 101.3.

Par conséquent, $q = 101.3 \times 1.035 = 104.85$.

D'autre part, $d' - d = 0.058$.

La déviation du tartrate pur serait donc :

$$101.3 - 0.4 \times 104.85 \times 0.058 = 98,$$

soit la déviation obtenue avec la solution d'acide tartrique pur.

X. R.

Dosage des benzoates alcalins. — M. G. REBIÈRE (*Journ. de Pharm.*, 1er février 1896, p. 113). — On traite un poids p (inférieur au 1/1,000 de l'équivalent, par exemple) du benzoate alcalin par une quantité suffisante de HCl. On évapore à sec pour volatiliser l'acide benzoïque et l'excès de HCl. Le métal reste à l'état de chlorure. On le redissout et on le titre volumétriquement avec une liqueur décime de nitrate d'argent. Soit n le nombre de c.c. employés.

D'un autre côté, on dissout le même poids p de benzoate dans 50 à 60 c.c. d'eau distillée et on ajoute n c.c. de SO^4H^2 normal décime. La base se trouvant exactement saturée, il suffit de titrer l'acide benzoïque déplacé, avec une liqueur de NaOH normale décime, en présence de phtaléine du phénol. Soit n' le nombre de c. c. employés.

1° Si $n = n'$, le sel est neutre; 2° si $n > n'$, le sel est alcalin, et $n - n'$ indique l'excès d'alcali ; 3° si $n < n'$, le sel est acide, et $n' - n$ indique l'excès d'acide.

X. R.

Analyse d'un calcul amygdalien. — MM. BERLIOZ et LÉPINOIS (*Répertoire de Pharm.*, 1896, p. 1). — Ce calcul, dont la fig. 1 donne la photographie grandeur naturelle, et la fig. 2 la coupe, présentait la composition suivante :

Eau	3.90
Matières organiques.	19.00
Phosphate de chaux	48.76
Phosphate de magnésie . . .	22.88
Carbonate de chaux	5.46
Fer	Traces.



Fig. 1.

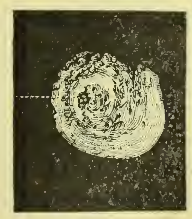


Fig. 2.

X. R.

---

*

Analyse de concrétions intestinales. — M. L. BARTHE (*Journ. de Pharm.*, 1er février 1896, p. 111). — Ces concrétions, de couleur blanchâtre, légèrement jaunes et friables, renferment :

Carbonate de chaux.	43.90
Orthophosphate de magnésie	21.70
Matières organiques.	31.26
Fer . . . / Humidité. } etc.	3.14
	100.00

X. R.

Calcul biliaire contenant de l'acide stéarique. — M. L. FOUQUET (*Journ. de Pharm.*, 1er février 1896, p. 117) — Ce calcul, qui différait, par la forme et la couleur, des calculs biliaires ordinaires, en différait encore en ce qu'il ne contenait que de très faibles quantités de cholestérine ; il renfermait du stéarate de chaux ; sa composition était :

Acide stéarique	31.75
— phosphorique	12.95
Chaux	32.00
Magnésie.	7.23
Potasse et soude.	9.02
Eau et matière organique	7.05
	100.00

X. R.

Falsification du safran. — M. C. CHICOTTE (*Journ. de Pharm.*, 1er février 1896, p. 116). — L'auteur a eu l'occasion d'examiner un safran qui renfermait des filaments teints à la fuchsine acide et contenant aussi une petite quantité de glucose. Il pense que ces filaments proviennent de la fleur de l'œillet.

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Lecteur pour burettes. — M. G KOTTMAYER (*Pharm. Post*, 1896, p. 4). — Ce lecteur peut se fabriquer aisément et sans frais, et il rend de réels services pour effectuer la lecture exacte des volumes.

Voici en quoi il consiste :

On découpe dans une feuille de laiton de 3 mm. d'épaisseur, une bande de 2 cm. 5 de largeur et de 10 à 12 cm. de longueur. On la plie, en largeur, en deux parties inégales de 1/2 cm. A 1 cm. du pli, on écarte les deux feuilles en forme de T, on pose un tube en verre ou un autre objet cylindrique à l'encoignure *a*, et on force une partie des feuilles à prendre la forme ronde de l'objet interposé (fig. 1).

On détruit ensuite le brillant du métal, qui gêne la lecture, avec une couche d'une solution d'argent ou de platine, et l'instrument est terminé La figure 2 montre la manière de s'en servir.

On fait glisser l'instrument par la partie supérieure de la burette, et on le déplace jusqu'à ce que les bords *d c* et *e c* forment une ligne droite en ayant le ménisque pour tangente. La mise au point peut être assurée par une feuille de papier moitié blanc, moitié noir, qu'on place derrière la burette.

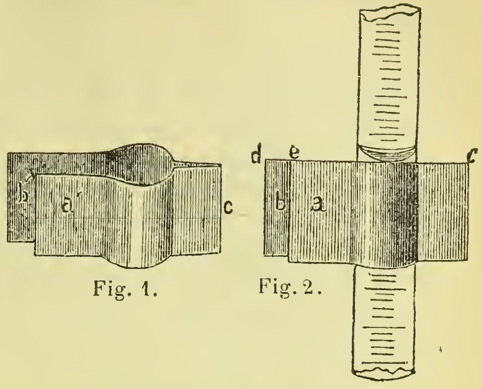


Fig. 1. Fig. 2.

Moyennant cette disposition, il est impossible de commettre la moindre faute dans la lecture, même en fractions de dixième de c.c., alors qu'à l'œil nu, l'exactitude ne peut aller qu'à 1/10 de c.c.

B. M.

Séparation quantitative des métaux, par l'eau oxygénée, en solution alcaline. — MM. JANNASCH ET DE CLOEDT (*Berichte*, 1895, p. 1409). — 1° *Bismuth et mercure.* — La solution de ces métaux, dans 10 c. c. d'AzO^3H concentré et 50 c. c. d'eau, est versée lentement dans un mélange de 30 c. c. d'ammoniaque concentrée, 25 c. c. d'eau oxygénée à 3-4 pour 100 et 50 c. c. d'eau distillée. Le bismuth est précipité à l'état de peroxyde hydraté ; pour le purifier, on le traite une seconde fois de la même manière et on le pèse à l'état d'oxyde de bismuth. Le liquide ammoniacal filtré est évaporé jusqu'à expulsion de AzH^3, fortement acidifié par l'acide sulfureux étendu d'eau, et le mercure est précipité par H^2S.

2° *Plomb et mercure.* — La séparation s'opère de la même façon : on filtre le précipité de plomb, après un repos d'une heure ; on le lave ; on le redissout sur le filtre avec AzO^3H étendu, et on le précipite par l'eau oxygénée, comme ci-dessus.

3° *Manganèse et mercure.* — La séparation s'opère avec une grande facilité : on additionne la solution nitrique des deux métaux du mélange oxydant désigné ci-dessus ; on filtre après avoir chauffé pendant une demi-heure au bain-marie, puis on lave le précipité ; d'abord avec un mélange d'eau, d'ammoniaque et d'eau oxygénée, ensuite avec de l'eau chaude ; on sèche et calcine au rouge jusqu'à poids constant.

4° *Manganèse et argent.* — La séparation se fait de la même manière, en chauffant la solution nitrique avec la liqueur ammoniacale d'eau oxygénée, filtrant, lavant le peroxyde de manganèse hydraté, d'abord avec une solution alcaline d'eau oxygénée, ensuite avec de l'eau chaude et portant finalement au rouge. Dans le filtratum, on chasse l'ammoniaque par la chaleur, on acidifie fortement par AzO^3H et on précipite l'argent à l'état d'AgCl.

5° *Bismuth et cobalt.* — On précipite comme précédemment; on redissout le précipité de bismuth dans AzO^3H étendu et chaud (1 à 3); on ajoute encore AzO^3H et on précipite encore une fois; ensuite on sèche à 90 degrés et on pèse l'oxyde de bismuth. On évapore à sec le résidu qui contient le cobalt et on chauffe assez fortement pour chasser les sels ammoniacaux. Le résidu est repris avec un peu d'eau chaude, additionné d'un peu d'HCl et d'eau oxygénée, étendu à 100 c. c., au plus, et précipité à chaud avec un faible excès de NaOH, en présence d'un peu de brome; on lave avec soin; on sèche, calcine le filtre à part et pèse l'oxyde de cobalt.

C. F.

Titrage des solutions d'alcaloïdes par solutions titrées d'iode (2e *communication*). — C. KIPPENBERGER (*Zeits. für anal. Chemie*, 1896, p. 10). — Dans un précédent mémoire, publié également dans la *Zeits.* de Fresenius (1895, p. 294), l'auteur avait déjà donné quelques développements sur l'emploi de la solution d'I (produite par dissolution de l'I dans KI) pour le dosage de divers alcaloïdes. Il avait indiqué que, seul, l'I libre de la liqueur titrée servait à former la combinaison insoluble d'I et d'iodhydrate d'alcaloïde; le KI n'est modifié qu'après que l'eau s'est décomposée pour contribuer à la formation de l'iodhydrate.

L'auteur étudie maintenant le mode d'action de l'I sur les sels d'alcaloïdes en solution aqueuse. Il emploie les sels d'alcaloïdes en solutions aqueuses de diverses concentrations et fait réagir des volumes déterminés de solutions d'I avec des teneurs différentes en KI. La quantité d'I libre consommé et la quantité d'iodhydrate ioduré ou de HI formé permettent d'apprécier la marche de la réaction. Quant à analyser les iodhydrates eux-mêmes, cela ne paraissait pas devoir conduire au but. L'auteur fixait aux réactions une certaine durée; il employait un excès de la solution d'I, et, dans le liquide filtré, pris en volume égal à la moitié du volume total du mélange, il dosait l'excès d'I au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite. Dans quelques cas aussi, il contrôlait la composition du précipité d'iodhydrate ioduré en le dissolvant dans une grande quantité de solution d'hyposulfite et en retirant l'excès de ce dernier à l'aide d'une solution d'I; toutefois,

ce moyen de contrôle n'a pu être employé que çà et là, car, pour certains alcaloïdes, le précipité ne se dissout que très difficilement dans la solution d'hyposulfite. On peut bien augmenter la solubilité en ajoutant du chloroforme, mais on n'obtient pas la dissolution complète.

Pour tous les alcaloïdes, le précipité en question se dissout très facilement dans l'acétone, mais la solution ne permet pas de doser l'I par liqueurs titrées. Pour déterminer la teneur en KI, tant de la liqueur titrée que du reste n'ayant pas réagi avec l'alcaloïde, l'auteur additionnait de bichromate de potasse, puis de SO^4H^2, tous deux en excès, un volume déterminé, soit de la solution, soit de la liqueur filtrée, et il séparait l'I par le chloroforme pur. Il mélangeait avec un peu d'eau, dans un flacon bouché à l'émeri, le liquide contenant le chloroforme, et il dosait l'I avec une solution d'hyposulfite, en employant de la solution d'amidon comme indicateur. En retranchant l'hyposulfite nécessaire pour l'I libre, il avait l'hyposulfite équivalant à KI. On trouve ainsi des résultats absolument exacts, ainsi que l'ont prouvé des expériences de contrôle. La séparation de l'iode est facile et complète. On employait le chloroforme dans de l'eau récemment distillée et, de temps en temps, par des expériences spéciales, on constatait qu'il ne renfermait pas d'éléments ajoutant de l'I.

La discussion des résultats obtenus est très intéressante.

Ch. B.

Dosage de l'alcool et de l'extrait dans le vin par procédé optique. — M. RIEGLER (*Zeits. für. anal. Chemie*, 1896, p. 27). — L'auteur détermine l'indice de réfraction du vin ; il réduit ce vin à un tiers de son volume par distillation, de façon à chasser tout l'alcool ; il étend le résidu avec de l'eau distillée, ajoutée jusqu'à rétablissement du volume primitif ; il détermine l'indice de réfraction de la solution d'extrait ainsi obtenue et enfin celui de l'eau distillée. Les trois déterminations doivent se faire à une même température.

Elles permettent de calculer la teneur du vin en alcool et en extrait.

L'indice N de réfraction du vin se compose de trois parties :

1° Une partie a, correspondant à l'indice de réfraction de l'eau distillée ;

2° Une partie b, correspondant à celui de l'extrait ;

3° Une partie c, correspondant à celui de l'alcool.

$$N = a + b + c ;$$

$$N - (a + b) = c, \text{ indice de l'alcool ;}$$

$$(a + b) - a = b, \text{ indice de l'extrait.}$$

L'auteur a trouvé les facteurs suivants :

1° 1 gramme d'extrait dans 100 c. c. de vin augmente de 0.00145 l'indice de réfraction de la solution d'extrait par rapport à l'eau ;

2° 1 gramme d'alcool dans 100 c. c. de vin augmente de 0.00068 l'indice de réfraction du vin par rapport à la solution d'extrait.

Voici le mode opératoire :

On remplit de vin, jusqu'à la marque, un petit matras de 25 c.c. de capacité ; on verse ce vin dans une capsule de platine ou de porcelaine à bec ; on fait évaporer au bain-marie, jusqu'à ce que le volume soit réduit à 8 c. c. environ ; on verse le résidu dans le matras préalablement lavé à l'eau distillée ; on lave la capsule avec de petites portions d'eau distillée, et on verse l'eau de lavage dans le matras, jusqu'à ce que le volume de la solution d'extrait soit redevenu 25 c. c. On place le matras avec la solution d'extrait, le récipient contenant le vin et celui contenant l'eau distillée, dans un même vase renfermant de l'eau à la température de la chambre et on détermine successivement :

1° L'indice de réfraction du vin ou N ;

2° L'indice de réfraction de la solution d'extrait ou $(a + b)$,

3° L'indice de réfraction de l'eau distillée ou a.

$\frac{N - (a + b)}{0,00068}$ = le nombre de grammes d'alcool dans 100 c. c. de vin.

D'autre part,

$\frac{a + b - a}{0.00145} = \frac{b}{0.00145}$ = le nombre de grammes d'extrait dans 100 c. c. de vin.

Les différences entre les résultats de la méthode ordinaire et de la méthode optique sont insignifiantes. La méthode optique est bien plus rapide.

Ch. B.

Réaction des matières grasses. — M. S. Vreven (*Ann. pharm. de Louvain*, 1896, p. 9). — L'auteur a essayé l'action de l'acide sulfurique concentré en présence du sucre, sur diverses matières grasses.

Voici comment on opère : On dépose sur une plaque de porcelaine blanche 1 goutte d'huile ou une quantité équivalente de graisse ; on ajoute très peu de sucre en poudre, puis 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique concentré et pur. On mélange. On obtient d'abord des colorations jaunes ou brunes de différentes nuances, selon la matière grasse employée ; puis, au bout d'une dizaine de minutes, les bords du magma deviennent roses, et bientôt

toute la masse présente une belle coloration lilas, persistant assez longtemps. Pour les corps gras, il faut chauffer modérément la plaque de porcelaine.

Les huiles de ricin, de sésame, d'olive, d'amande douce, d'œillette, de lin, de colza, d'arachide, de coton ; le beurre, l'axonge, le beurre de cacao, donnent nettement cette réaction.

Les huiles de croton et de noix ne donnent pas la coloration lilas. L'huile de foie de morue donne une coloration lilas peu tranchée.

X. R.

Décisions prises par la Société des chimistes analystes suisses au Congrès de Neufchâtel *(suite)*.

III. — ANALYSE DU LAIT.

Sous la dénomination générale de « Lait », on entend le lait de vache non altéré, n'ayant subi l'addition d'aucune matière étrangère, et fourni par des vaches saines, bien logées, bien nourries et traitées suivant les prescriptions rationnelles. Le lait des autres mammifères ne doit pas être mélangé au lait de vache.

1. — Prélèvement des échantillons.

A. Recherche des falsifications. — Avant la prise d'échantillons, il est indispensable de bien mélanger le lait : ce mélange est effectué par agitation prolongée à l'aide d'un instrument approprié, ou par transvasements successifs.

Le lait est-il congelé en partie, on doit échauffer à 40-50 degrés les vases de transport qui le contiennent et, seulement après, pratiquer l'agitation.

Les échantillons doivent être prélevés, suivant les règles, devant témoins, directement dans les vases de transport, étiquetés immédiatement, cachetés ou plombés, refroidis autant que possible, et immédiatement expédiés en vue de l'analyse.

Les échantillons doivent être enflaconnés dans des bouteilles en verre clair d'un demi-litre au moins, remplies complètement et munies de bouchons parfaitement propres (verre ou liège neuf).

Dans les cas douteux, le prélèvement des échantillons à l'étable même est indispensable.

Les échantillons sont expédiés autant que possible dans les vingt-quatre heures, mais au plus tard après trois jours.

Pour les échantillons prélevés à l'étable, il y a lieu d'observer les prescriptions suivantes :

a) Le lait est recueilli à chacune des vaches, comme si toutes étaient suspectes ; *b)* La traite est toujours faite de la même manière, et en un temps égal ; *c)* La vache est traite entièrement ;

d) Les vases de traite et les vases de transport doivent être rigoureusement propres et vides.

Dans les cas suspects, et surtout lorsque le lait provient d'une seule ou de quelques vaches seulement, le prélèvement d'un autre échantillon, opéré sur l'ensemble de l'étable, est à recommander.

B. Examen bactériologique. — Les échantillons destinés à l'examen bactériologique doivent être pris directement à l'étable, dans les vases de transport (ou éventuellement dans les vases de traite). Les flacons, parfaitement fermés, doivent être stérilisés au laboratoire qui en aura toujours en provision. Les échantillons doivent être prélevés suivant les règles, non seulement sur le mélange du lait de toute l'étable, mais également pour chaque vache en particulier. De plus, on doit faire, en même temps, une inspection de l'étable et des observations concernant la propreté, les soins apportés, la nourriture, la période de lactation, l'état des pis des vaches, ainsi que la ventilation et la température du local. Le tout est consigné dans un rapport explicite et détaillé, relatif à l'état des lieux et du troupeau, rapport annexé au procès-verbal du prélèvement, qui doit être signé des témoins.

2. — Essais qualitatifs et dosages.

A. — La recherche des falsifications comporte au moins : 1° Constatation de l'acidité et, au besoin, son dosage ; 2° Densité du lait entier ; 3° Dosage du beurre ; 4° Extrait sec.

Dans certains cas particuliers : 5° Densité du sérum ; 6° Dosage des matières albuminoïdes ; 7° Dosage de la lactose ; 8° Cendres totales ; 9° Séparation et dosage des matières minérales (acide phosphorique, chaux, chlorures, etc.); 10° Recherche des nitrates. 11° Recherche des conservateurs ; 12° Examen microscopique.

B. Détermination des défauts du lait et de ses impuretés : 1° Réaction et titrage acidimétrique ; 2° Essai de fermentation; 3° Action du ferment lab ; 4 Examen microscopique.

Éventuellement : 5° Dosage des gaz dégagés dans la fermentation; 6° Dosage des matières insolubles, telles que excréments de vaches, ou autres impuretés en suspension ; 7° Recherche particulière des bactéries pathogènes (bacille de la tuberculose, bacille typhique, etc.).

On peut également procéder aux mêmes déterminations que en A (densité, beurre, etc.), si cela est utile dans la circonstance.

3. — Méthodes de recherches.

1° *Examen organoleptique.* — Les conclusions se tirent d'après la coloration, la consistance, l'odeur et le goût du lait, ainsi que

par l'étude des matières en suspension : on a recours alors au tamis à mailles fines, à une étamine, ou à la force centrifuge.

2° *Densité du lait entier.* — On peut employer l'aréomètre, le picnomètre ou la balance de Westphal : la température du lait, bien agité, ne doit pas être inférieure à 10 degrés, ni supérieure à 20 degrés; elle doit, autant que possible, être voisine de 15 degrés. Le lait qui a longuement reposé et dont la crème est devenue compacte, doit être échauffé à 40 degrés, agité, puis refroidi de nouveau.

Au laboratoire, on ne doit faire usage que de lactodensimètres en verre contrôlés, dont les traits de divisions sont espacés d'au moins 6 mm.

3° *Dosage de la matière grasse.* — On emploie les méthodes suivantes :

a) Méthode d'extraction. — Environ 10 gr. de lait sont mélangés avec une substance absorbante (sable ou verre pulvérisé), desséchés, puis épuisés à l'éther anhydre dans l'appareil de Soxhlet.

b) Méthode aréométrique. — Détermination rapide et résultats suffisamment exacts par le procédé de Soxhlet.

c) Méthode acido-butyrométrique. — Procédé de N. Gerber, dont les résultats doivent être contrôlés par une des méthodes ci-dessus. Dans le cas où l'on doit fournir des chiffres exacts, et pas seulement approchés, il faut avoir recours à la méthode pondérale ou à la méthode aréométrique. Ce n'est qu'au laboratoire qu'il est possible d'employer le lactobutyromètre et le crémomètre dont on faisait usage précédemment.

4° *Extrait sec.* — On prend 10 gr. de lait, ou au besoin 10 c.c., qu'on évapore à sec à 103 degrés (avec ou sans addition de sable ou de verre pilé) et qui doivent être continuellement agités, jusqu'à poids constant. L'emploi de l'étuve à glycérine (D = 1.143) de Soxhlet est recommandé pour ce dosage.

A la laiterie, mais non pas en cas de contestation, on peut calculer la teneur en extrait sec, avec une exactitude suffisante, d'après la densité du lait et la proportion de matière grasse, en faisant usage de la formule de Fleischmann ou des tables de calcul de Herz.

5° *Densité du sérum.* — On filtre le sérum séparé par la coagulation et on procède comme pour le lait entier.

La coagulation doit être produite, soit spontanément à la température ambiante, soit par échauffement prolongé dans une étuve à 40 degrés, soit, enfin, par l'essai de fermentation. Éviter l'addition d'agents chimiques qui donnent un liquide trouble.

6° *Matières albuminoïdes.* — Les matières albuminoïdes totales sont dosées par la méthode de Kjeldhal, originale ou modifiée.

Le chiffre de l'azote trouvé est multiplié par le facteur 6.557, calculé par le professeur E. Schulze. La caséine et l'albumine sont précipitées par l'acide acétique et pesées ; la protéine du lait est déterminée dans le filtratum par un nouveau dosage d'azote.

7° *Lactose.* — Le dosage de cet élément est effectué par le Fehling, avec application des modifications de Soxhlet ou de Allihn. Les matières albuminoïdes sont, auparavant, précipitées par l'acétate de plomb, l'excès de celui-ci éliminé par le carbonate de soude.

Le procédé polarimétrique est peu exact.

8. *Matières minérales.* — Le lait est coagulé par l'acide acétique, évaporé et porté au rouge faible, en prenant les précautions d'usage.

En ce qui concerne les divers dosages 10, 11 et 12, consulter les ouvrages spéciaux (König, Heiz, Griesmayer, etc.).

B. 1° *Acidité.* — Procédé de Soxhlet et Henkel en opérant sur 50 c. c. de lait.

2° *Essai de fermentation.* — Le lait est introduit dans un tube stérilisé, recouvert d'un couvercle également stérilisé et placé pendant douze à vingt-quatre heures dans une étuve chauffée à 35-40 degrés. Après neuf, douze ou même vingt-quatre heures, suivant la coagulation, on observe attentivement les gaz qui se dégagent, la consistance de la crème et toutes les autres transformations.

3° *Action du ferment sur la caséine.* — 100 c. c. de lait sont chauffés dans l'étuve à 35 degrés ; puis, on y ajoute 2 c. c. d'une solution de présure qui contient une tablette de Hansen, du plus petit numéro, dans un demi-litre d'eau.

On observe ensuite quel temps il s'écoule jusqu'à la coagulation et si celle-ci est complète.

4° *Examen microscopique.* — Cet examen est de la plus haute importance, relativement à la détermination de la présence éventuelle de globules sanguins, du pus, du colostrum et de toute autre impureté en suspension.

Pour les essais 5, 6 et 7, se reporter aux traités spéciaux.

Conclusions. — L'examen organoleptique ne doit rien présenter d'anormal. Un lait rose, bleu, exhalant une mauvaise odeur, amer ou salé au goût, granuleux, savonneux ou filant est à suspecter. Un lait frais, mélange de la traite de plusieurs vaches, doit répondre aux exigences suivantes :

Densité du lait entier	à 15 degrés =	1.029 à 1.034
— du sérum	à 15 degrés =	1.027 à 1.030
Matière grasse	(minimum) =	3 pour 100
Extrait sec...	(minimum) =	12 —
Acidité......	(maximum) =	4°5

Il est à recommander, pour juger un lait que l'on suspecte d'écrémage et de mouillage, de prendre en considération la teneur en extrait sec, déduction faite du beurre, et le poids spécifique de l'extrait sec, ainsi que la teneur pour 100 de matière grasse.

Dans l'essai de fermentation, un lait suffisamment pur n'est pas coagulé dans l'espace de douze heures, s'il a été tenu debout, au frais. Un fort dégagement de gaz pendant cet essai (appareil de Schaffer) est surtout anormal. Avec la présure, le lait doit se coaguler en moins de vingt minutes.

L'addition de conservateurs, tels que carbonate ou bicarbonate de soude, acide salicylique, acide borique, aldéhyde formique, etc., etc., est à rejeter.

Appendice. — Lorsqu'un lait envoyé au laboratoire, pour la recherche des falsifications, arrive coagulé, on peut lui rendre sa fluidité à l'aide d'un mélange d'ammoniaque et de lessive de soude (D = 1.030), qu'on ajoute jusqu'à sensible alcalinité, en agitant fortement.

Pour conserver les échantillons au laboratoire, à l'effet de recherches ultérieures, on peut recommander l'addition de 1 pour 1,000 (1 pour mille) de bichromate de potasse.

(*A suivre.*) C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse au chalumeau, par J. Landauer, édition française de *J.-A. Montpellier*, 1 volume in-8 de 292 pages (Carré, éditeur). *Prix : 5 fr.* — Ce traité est à la fois très complet et très pratique.

La première et la seconde partie contiennent l'historique et la description des appareils et réactifs employés pour l'analyse au chalumeau.

Dans la troisième partie : opérations de l'analyse au chalumeau, l'auteur indique exactement la façon de procéder dans les divers essais : — Essai en tube ouvert ou fermé, — essai sur le charbon ou sur la plaque d'aluminium, — les colorations des perles et celle de la flamme.

La quatrième partie est relative aux réactions de la flamme.

La cinquième partie traite de la recherche spéciale de certains éléments en combinaison.

Enfin, dans la sixième partie, l'analyse systématique des substances composées est très clairement exposée. Dans un tableau final, sont résumées toutes les réactions que donnent, au chalumeau, les différents corps minéraux. X. R.

Analyse des vins, par M. L. Magnier de La Source. 1 volume de 196 pages de l'Encyclopédie des aide-mémoire. (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs.) — *Prix : 2 fr. 50.* — Ce volume est bien réellement un aide-mémoire, puisqu'il résume les méthodes analytiques dont l'application est la plus générale pour l'analyse des vins. Dans le chapitre Ier,

l'auteur traite de la composition du vin. Dans le chapitre II, le plus étendu du volume — 140 pages,— il mentionne les principales méthodes d'analyse du vin, la recherche et le dosage des éléments normaux et étrangers.

Le chapitre III est des plus intéressants, car il a trait à l'interprétation des résultats de l'analyse. Si l'accord s'est fait entre les chimistes sur la plupart des méthodes de dosage des éléments du vin, il n'en est pas de même des conclusions à tirer de l'analyse, et il est fort intéressant de connaître l'appréciation de l'auteur sur ce sujet fort délicat.

L'ouvrage se termine par des documents analytiques. X. R.

Traité de chimie légale. — Analyse toxicologique. — Recherches spéciales; par M. E. Barillot, 1 vol. in-8 de 356 pages (Gauthier-Villars, éditeur). *Prix : 6 fr.*50. — La première partie contient la description des méthodes générales pour la recherche des toxiques, puis la monographie des divers poisons minéraux et organiques.

Au cours de ces monographies, l'auteur a eu l'occasion de citer des rapports d'expertises, et notamment le rapport de Schlagdenhaufen et Gautier sur un empoisonnement par l'acide sulfurique, le rapport de Vibert et Lhôte sur l'affaire Dantan (empoisonnement par l'acide cyanhydrique).

La seconde partie : Recherches spéciales, comprend une série d'observations intéressant les experts chimistes :

Chapitre Ier. Recherches dans les cendres d'un foyer des restes de l'incinération d'un cadavre. — Chap. II. Examen des taches suspectes laissées sur les vêtements, les meubles, les instruments ayant servi à la préparation du crime. — Chap. III. Altérations et fraudes en écritures, monnaies et bijoux. — Chap. IV. Armes à feu. Engins explosifs. — Chap. V. Détermination de la nature, de la couleur des cheveux, des poils. — Chap. VI. Falsification des matières alimentaires. — Chap. VII. Considérations sur l'analyse des produits pharmaceutiques. Analyse de la poudre de Pistoïa. — Appendice : Rapports chimico-légaux. Les méthodes microchimiques appliquées à la caractérisation des alcaloïdes. Alcaloïdes chromogènes. Alcaloïdes non chromogènes.

Si l'on peut reprocher à l'ouvrage de M. Barillot de ne pas être un traité méthodique et complet de chimie légale, il faut, par contre, reconnaître qu'il renferme un grand nombre de documents très intéressants pour le chimiste appelé à remplir le rôle d'expert. A ce titre, il rendra de réels services. X. R.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Le Gérant : C. CRINON.

6709. — Paris. Impr. Éd. Duruy rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Les phosphates naturels et industriels;

Par M. Henri LASNE.

II. — ATTAQUE ET DISSOLUTION DU PHOSPHATE EN VUE DE L'ANALYSE.

Chaque auteur, en décrivant une méthode d'analyse des phosphates, indique un mode spécial de dissolution, pour le choix duquel il se laisse guider surtout par une meilleure adaptation aux opérations ultérieures. C'est ainsi qu'on a proposé tour à tour l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'eau régale, réactifs avec lesquels on se contente, le plus souvent, de faire bouillir cinq à dix minutes la matière à attaquer; l'acide sulfurique étendu, ou bien concentré et bouillant. Si les résultats étaient finalement les mêmes, quel que soit le procédé employé, il est évident que le choix ne serait dicté que par la commodité de chacun ; mais il n'en est pas ainsi : la gangue qui accompagne la plupart des phosphates est plus ou moins profondément attaquée, et, par suite, les résultats ne sont pas comparables.

Il n'est donc pas sans intérêt de soumettre à l'examen ces différents modes d'attaque, afin de choisir d'une manière raisonnée celui qui remplit le mieux les conditions voulues : en l'appliquant uniformément, on évitera certaines divergences fâcheuses. Dans tous les cas, l'acide phosphorique et les protoxydes sont complètement amenés en dissolution : c'est donc sur la silice, le fer et l'alumine, que doivent porter les observations; mais il faut surtout tenir compte du fluor, dont l'influence est différente suivant le procédé employé.

Ainsi que je l'ai montré, en effet, la plupart des phosphates contiennent des fluorures, qui s'y trouvent même en proportion définie pour la classe la plus importante, celle des phosphates sédimentaires. L'acide fluorhydrique, mis en liberté, attaque la gangue et même le vase de verre ou de porcelaine où se fait l'opération. La *silice* et les *fluosilicates* sont amenés en solution, et *leur présence fausse tous les dosages ultérieurs*. Il faut donc les éliminer dès le début. Le procédé le plus simple, quand on fait usage d'acides volatils, est d'évaporer à sec en prenant les précautions convenables. Pendant l'évaporation, il se dégage du fluorure de silicium, et enfin, la silice qui reste est insolubilisée. Toutes les méthodes, et elles sont nombreuses, où l'élimination préalable de la silice et des fluosilicates est négligée ne peuvent donc conduire qu'à des résultats erronés. Pour en donner la mesure, je citerai deux expériences sur le dosage de l'acide

phosphorique par pesée à l'état de pyrophosphate de magnésie, faites sur deux phosphates de la Somme :

PHOSPHATE ATTAQUÉ PAR	Poids du précipité. I	II
Acide étendu, à basse température	0.262	0.269
Évaporation à sec.	0.246	0.250
Différence.	0.016	0.019

Les dosages de la chaux et de l'alumine sont faussés dans des proportions analogues.

Cela posé, il nous reste à examiner l'action spéciale des divers réactifs. L'acide nitrique, employé seul, doit d'abord être rejeté, parce qu'il ne dissout qu'avec la plus grande difficulté le sesquioxyde de fer. Il a souvent été proposé, à tort selon moi, parce qu'il se prête facilement à l'emploi ultérieur du molybdate d'ammoniaque, du nitrate de bismuth et de différents autres procédés de séparation basés sur l'emploi de sels métalliques. A mon avis, le fait de laisser dans le résidu insoluble une fraction inconnue du sesquioxyde de fer, suffit à le faire condamner, au moins comme méthode générale.

L'attaque par l'acide sulfurique étendu est fort longue, à cause du peu de solubilité du sulfate de chaux. On n'est jamais bien certain qu'elle est complète. Elle ne peut être pratiquée qu'en vue de résultats spéciaux, par exemple le dosage du fer par le permanganate. Mais on peut arriver plus simplement à des résultats exacts.

Nous avons vu que, dans l'attaque par les acides volatils, acide chlorhydrique ou eau régale, il était nécessaire d'évaporer à sec ; or, cette opération peut se faire, soit en présence du résidu, soit après avoir séparé la liqueur, et elle conduit ainsi à des résultats différents. Il faut également examiner l'action de l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Dans la pratique courante, il ne reste dans le résidu insoluble, lavé à froid, que de la silice et de l'alumine. Il n'en est autrement que dans des cas très rares, qui n'ont pas à intervenir ici. et sur lesquels nous reviendrons. C'est donc sur la silice et l'alumine que doit porter la discussion actuelle. Or, quel que soit l'acide employé, on n'arrive jamais à amener en solution la totalité de l'alumine, mais il en reste toujours une proportion notable dans le résidu, qu'on sera toujours obligé, au point de vue scientifique, d'analyser à part. Le choix de la méthode doit donc être fixé par des conditions pratiques, tout indiquées d'ailleurs. En effet, le but qu'on se propose, le plus souvent, est d'évaluer la quantité d'alumine qui est nuisible au point de vue industriel. c'est-à-dire qui est attaquée dans la transformation en superphosphate, et par suite peut amener la rétrogradation.

Croyant se rapprocher des conditions de la pratique, nombre d'auteurs ont proposé l'attaque par l'acide sulfurique concentré et bouillant, sans songer que, dans l'industrie, on emploie de l'acide à 50° environ en quantité aussi ménagée que possible, de telle sorte qu'en réalité la partie inattaquée est en contact avec de l'acide phosphorique libre et du phosphate acide de chaux, mais non avec de l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Cette raison écartée, l'expérience seule peut décider : pour y parvenir, j'ai pris échantillon moyen d'un lot de phosphate, et plus tard échantillon moyen de superphosphate obtenu par la transformation industrielle. Au lieu d'analyser la quantité d'alumine entrée en solution, il est plus simple d'analyser le résidu, insoluble, la quantité d'alumine qui s'y rencontre étant *complémentaire* de la première. Cette méthode est également plus exacte et permet d'opérer sur des prises d'essai plus fortes. Elle a, en outre, l'avantage de renseigner sur les variations de la silice qui ont aussi un grand intérêt.

Le phosphate employé titrait 29.48 pour 100 d'acide phosphorique, et 2.25 pour 100 d'alumine, y compris celle du résidu insoluble.

Le superphosphate obtenu titrait 15.67 pour 100 d'acide phosphorique total.

Pour permettre la comparaison des chiffres, on a rapporté le pourcentage non à la matière primitive, mais à l'acide phosphorique qu'elle renferme. Ainsi, dans le phosphate, d'après les chiffres ci-dessus, nous avons 7.635 d'alumine pour 100 d'acide phosphorique.

DANS LE RÉSIDU INSOLUBLE :	Pour 100 de P^2O^5	
	Alumine.	Silice.
Superphosphate.	0.805	11.940
Phosphate attaqué par :		
I. Ac. sulfurique concentré bouillant. . .	0.644	7.000
II. Ac. chlorhydrique, 10′ ébullition. . .	1.152	6.220
III. Eau régale, 10′ ébullition.	1.065	7.910
IV. Ac. chlorhydrique, évap. à sec. . .	0.895	10.250
V. Eau régale, évap. à sec.	0.807	10.200

On reconnaît, d'après ces résultats, que l'attaque par les acides volatils, avec évaporation à sec en présence du résidu, donne des chiffres très voisins, pour l'alumine, de ceux qui sont fournis par la transformation industrielle en superphosphate.

L'attaque par l'acide sulfurique concentré et bouillant est trop énergique ; l'action des acides volatils à l'ébullition reste, au contraire, au-dessous de la vérité. Ces résultats déterminent donc notre choix.

Il y a un certain intérêt à examiner ce qui advient de la silice.

Par l'évaporation à sec, on obtient tout ce qui reste ; mais une partie s'est dégagée à l'état de fluorure de silicium. J'ai constaté expérimentalement, d'une part, que tout le fluor est éliminé, de l'autre, que, dans le liquide distillé, le fluor et la silice se trouvent bien dans les proportions que donne l'action de l'eau sur Si Fl^2.

Il en résulte que, pour avoir la quantité totale de silice contenue dans le phosphate soumis à l'essai, il faut ajouter à la quantité trouvée, 10.30, 7.05 qui correspondent au fluorure de calcium, soit en tout 17.35 (pour 100 d'acide phosphorique). Cela permet de voir à quel point, dans les opérations où l'évaporation à sec est négligée, la quantité de silice en solution est de nature à fausser les dosages, puisque nous n'en trouvons que 6 à 8 dans le résidu insoluble, alors que le dégagement du fluorure de silicium est à peine commencé.

Cette remarque s'applique, au moins en partie, à l'action de l'acide sulfurique concentré et bouillant qui, contrairement à ce qui a été avancé, n'insolubilise pas complètement la silice ; mais, dans le superphosphate, cette insolubilisation s'est produite, sans doute à cause du long contact ; la quantité de silice est même un peu supérieure, parce qu'il reste un peu de fluorure inattaqué.

Nous emploierons donc l'acide chlorhydrique, soit seul, soit additionné d'acide nitrique, et nous évaporerons à sec. Il faut mouiller le résidu et sécher à plusieurs reprises, pour que la silice soit complètement insolubilisée. On reprendra ensuite, par la moindre quantité possible d'acide chlorhydrique étendu, soit 1 c.c. d'acide à 20° par gramme de phosphate et 20 c.c. d'eau environ. On maintiendra au moins une demi-heure vers 100 degrés, et on filtrera sur un *filtre taré* dans un vase jaugé (100 c.c. par gramme de phosphate) si on veut recueillir le précipité ; ou bien on parfera d'abord ce volume pour filtrer en grand sur un filtre sec. La petite erreur commise dans ce dernier cas, à cause du volume du résidu insoluble, est généralement inappréciable.

L'addition de l'acide nitrique a l'avantage — ou l'inconvénient — de détruire, tout au moins partiellement, les matières organiques qui existent dans un grand nombre de phosphates naturels. A mon avis, il vaut mieux employer l'acide chlorhydrique seul, les matières organiques restant en presque totalité dans le résidu insoluble et pouvant s'y doser approximativement, pendant que la petite quantité qui passe en solution peut être détruite avec facilité quand cela est utile.

Habituellement, on opère l'attaque et l'évaporation à sec dans une capsule plate en porcelaine, en prenant les précautions vou-

lues pour éviter les pertes. On porte au bain de sable, en évitant de trop chauffer. Mais, pour les analyses scientifiques, et aussi quand le résidu insoluble est très faible, il est nécessaire d'opérer dans du platine, à cause de l'attaque des vases par l'acide fluorhydrique. Il est même utile, parfois, d'ajouter une quantité pesée de silice pure, qu'on défalquera du résidu. Il va sans dire que, quand on opère dans du platine, on n'ajoute pas d'acide nitrique ; mais il arrive souvent que les phosphates contiennent des oxydes supérieurs du manganèse ; on devra alors combattre leur action par l'addition d'un peu d'acide oxalique ou formique, ou même simplement d'alcool. Si l'on a employé l'acide oxalique, il faudra détruire ultérieurement l'excès dans la solution.

On obtient ainsi une solution chlorhydrique, correspondant à 1 gr. de phosphate pour 100 c.c. On en prélèvera des fractions convenables pour les différents dosages à effectuer. On pourra, si cela est utile, transformer en nitrates ou en sulfates certaines portions, par évaporation en présence d'un excès des acides correspondants.

Sur le dosage de la potasse par le procédé Carnot.

Nous avons reçu la lettre suivante de M. Ed. Goutal, chimiste à l'École nationale des mines (bureau des essais), en réponse à à celle que nous avions publiée dans le numéro des *Annales* du 15 février dernier :

Cher Monsieur,

Ayant pris connaissance de la lettre par laquelle l'un de vos abonnés se plaint de n'avoir pu obtenir de résultats constants en appliquant au dosage de la potasse la méthode volumétrique conseillée par M. Ad. Carnot en 1878, je m'empresse de vous faire connaître les conditions dans lesquelles je me place constamment pour effectuer, à l'École des mines, sous la direction même de l'auteur de cette méthode, si exacte et si expéditive, les différents dosages d'alcali qui me sont demandés.

Je préciserai tout d'abord le mode de préparation des réactifs :

1° Une solution de chlorure de bismuth est obtenue en dissolvant 100 gr. de sous-azotate dans une proportion d'acide chlorhydrique juste suffisante ; on y ajoute de l'alcool à 95 pour 100, de façon à compléter le volume à 1 litre ; si, pendant cette addition, un trouble abondant, dû à la précipitation d'un sous-sel, se manifeste, il est nécessaire de le faire disparaître par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ;

2° Une solution d'hyposulfite de calcium, contenant 200 gr. de sel cristallisé $S^2O^3Ca + 6H^2O$ par litre ; on ne devra employer que de l'hyposulfite fraîchement préparé, ne possédant aucune teinte jaune et nettement cristallisé ;

3° Une solution titrée contenant 26 gr. 96 d'iode pur, dissous à la faveur de 40 gr. environ d'iodure de potassium pur ;

4° Une solution titrée d'hyposulfite de sodium, correspondant à la

solution d'iode et contenant, par conséquent, 52 gr. 64 de sel cristallisé ($S^2O^3Na^2 + 5H^2O$) par litre.

Le produit que l'on soumettra à l'analyse sera dissous dans 8 c. c. d'eau ; il ne devra pas contenir plus de 700 millig. de potasse ; sa solution pourra être, sans inconvénient, légèrement chlorhydrique ; elle sera placée dans une petite fiole à fond plat, d'environ 250 c. c. de capacité. Pour obtenir une prise d'essai moyenne, dans le cas de produits complexes plus ou moins homogènes, il est très commode d'en traiter un poids important, de 20 à 30 gr., par une quantité d'eau telle que 8 c. c. de la solution correspondent à 1 gr. de sel, par exemple.

On préparera, d'autre part, dans un petit matras, un mélange formé en ajoutant successivement et dans l'ordre suivant : 20 c. c. de solution alcoolique de bismuth, 20 c. c. de solution aqueuse d'hyposulfite de calcium et 200 c. c. d'alcool à 95 pour 100 ; ce mélange devra être absolument clair et sans aucun trouble. Si le sel soumis à l'essai contient moins de 300 millig. de potasse, 10 c. c. de bismuth, 10 c. c. d'hyposulfite et 150 c. c. d'alcool suffiront amplement.

La solution alcoolique d'hyposulfite double, ainsi obtenue, est versée dans le petit flacon contenant le sel de potassium ; on bouche avec le pouce, on agite vigoureusement et on abandonne au repos pendant un quart d'heure.

Après ce temps, le précipité jaune d'hyposulfite double de bismuth et de potassium est complètement déposé ; on décante facilement la liqueur surnageante et on jette sur un filtre le sel double, qu'on lave soigneusement, en employant une fiole à jet contenant de l'alcool à 95 pour 100. L'usage de la trompe est à recommander pour activer la filtration, mais il n'est pas cependant indispensable, si l'on possède de bon papier permettant une filtration rapide.

Plaçant ensuite l'entonnoir au-dessus d'une fiole à fond plat, on dissout très facilement le sel double de potassium et de bismuth en l'arrosant avec de l'eau froide. On verse dans la solution un peu d'empois d'amidon fraîchement préparé, et 2 ou 3 c. c. au plus d'acide chlorhydrique et on titre finalement avec la liqueur d'iode, que l'on ajoute à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à apparition d'une teinte brun vert foncé, succédant brusquement à une faible coloration jaune. Dans le cas où l'on aurait dépassé le but, il est facile de revenir sur ses pas avec la solution titrée d'hyposulfite de sodium. Chaque c.c. de la solution d'iode correspond à 1 centigr. de potasse.

L'ingénieuse méthode de M. Ad. Carnot, ainsi appliquée, m'a toujours fourni des résultats très exacts en un temps remarquablement court (le dosage de la potasse contenue dans un composé, si complexe soit-il, exige une heure à peine), mais il est indispensable :

1° De ne se servir que d'hyposulfite de calcium fraîchement préparé et non décomposé par suite d'une fabrication trop ancienne ;

2° D'employer une solution de bismuth correspondant bien à 100 gr. de sous-azotate par litre ;

3° De ne faire usage que d'alcool à 95 pour 100 ;

4° D'aciduler *faiblement* la solution aqueuse d'hyposulfite double sur laquelle s'effectue le titrage.

Je soupçonne que la principale cause d'insuccès de votre correspondant doit être attribuée à une composition défectueuse du réactif servant à la précipitation, réactif qui ne doit pas contenir un excès d'hyposulfite, par rapport au sel de bismuth, sous peine d'une précipitation de l'hyposulfite de calcium en excès sous l'action de l'alcool seul, précipitation conduisant à une proportion de potasse d'autant plus grande que la quantité de réactif employé aura été plus considérable, particularité signalée précisément dans la lettre de votre abonné.

Il faut éviter également l'emploi d'alcool dont le titre serait inférieur à 95 pour 100, car une petite portion de sel double de potassium et de bismuth pourrait y demeurer dissoute.

Enfin, l'acidification de la solution servant au titrage final ne devra jamais être trop accentuée.

En respectant ces quelques conditions indispensables, mais constituant, en résumé, des précautions faciles à observer, un opérateur soigneux arrive à doser rapidement et très exactement la potasse pouvant exister indifféremment à l'état de chlorure, d'azotate, de carbonate, de phosphate et même de sulfate, sans qu'il soit besoin d'effectuer la séparation préalable d'aucune des bases qui l'accompagnent ordinairement, telles que soude, lithine, ammoniaque, chaux, magnésie, oxydes de fer, de manganèse, etc...

Agréez,... Ed. Goutal.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Essai des acides nitrique et chlorhydrique. — M. G. MEILLÈRE (*Journ. de Pharm.*, 1er février 1896, p. 106). — L'auteur fait remarquer, dans cette note, que souvent les acides nitrique et chlorhydrique du commerce, vendus comme purs, contiennent des doses appréciables d'acide sulfurique. L'essai de HCl au chlorure de baryum sur l'acide dilué ne donne pas une indication suffisante. Il faut évaporer 50 à 100 c.c. d'acide en présence de Na Cl pur, et doser SO^3 sur le résidu. On trouve ainsi jusqu'à 0 gr. 20 de $BaSO^4$ pour 100 c.c. d'acide vendu comme pur.

L'acide nitrique fumant du commerce renferme fréquemment de l'acide sulfurique. X. R.

Détermination de la pureté des beurres au moyen de la densité. — M. R. BRULLÉ (*Comptes rendus*, 10 février 1896, p. 325). — Les procédés d'essai du beurre par la recherche de la densité sont d'une application incertaine, par suite de certaines causes d'erreur. Parmi ces causes, l'auteur signale, d'une part, la présence d'une certaine proportion d'eau variable, qui reste incorporée au corps gras et ne s'en sépare pas lorsqu'on opère la fusion pour la prise de densité ; et, d'autre part, la tem-

pérature à laquelle l'expérience est faite. Pour se soustraire à ces deux causes d'erreur, il faut avoir soin d'éliminer, par l'emploi de substances décolorantes et desséchantes appropriées (non signalées dans la notice), l'eau qui reste toujours incorporée, et en proportion variable, malgré la fusion, ainsi que les matières colorantes et la caséine, de façon à rendre les corps gras comparables entre eux. Il faut aussi opérer à une même température, par exemple à 100 degrés.

Dans ces conditions, on peut tirer de la détermination de la densité, obtenue au moyen d'aréomètres très sensibles, des indications précises sur la proportion de matière grasse étrangère ajoutée frauduleusement à du beurre pur. X. R.

Un pseudo-succédané du café. — M. C. BRUNOTTE (*Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, janvier 1896, p. 13). — L'auteur a examiné un produit vendu sous le nom de *Levantin* et vanté comme « café colonial » ne produisant pas l'excitation du café. Ce produit ne contient pas d'alcaloïdes.

M. Brunotte a pu déterminer la nature des graines qui servent à la préparation du *Levantin*. Il a eu, en effet, entre les mains des graines noires, ovoïdes, vendues sous le nom de *Yunka* et vantées aussi comme succédanées du café. Or, le levantin et la yunka présentaient au microscope les mêmes caractères histologiques (éléments scléreux provenant de l'albumen corné d'une graine et lamelles fournies par les parties tégumentaires. Les parois des cellules scléreuses sont deux ou trois fois plus épaisses que celles du café). La yunka noire n'est autre que la graine torréfiée d'un palmier appartenant au genre *Corypha* ou *Copernicia*. Le produit vendu sous le nom de « Levantin » est fourni par la graine du *Corypha cerifera*, Arr., ou *Copernicia cerifera*, Mart., dont les portions rejetées après extraction de la matière grasse sont ensuite reprises et torréfiées. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique du plomb. — A. S. CUSHMAN et J. HAYES CAMPBELL (*Jour. Amer. Chem. Soc.*, XVII, 1895, p. 901). — Parmi les procédés de dosage volumétrique du plomb, celui de Schwartz est le plus employé. Il est basé sur la précipitation, par le bichromate de potasse, du plomb en solution dans l'acétate de soude, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, mise en contact avec une goutte de nitrate d'argent, donne une légère coloration rouge. Il est difficile, en général, d'apprécier exacte-

ment ce point terminus, à cause de la coloration jaune du chromate de plomb. Pour remédier à cet inconvénient, les auteurs proposent d'employer le mode opératoire suivant : 1 gr. de minerai pulvérisé est attaqué par 15 c. c. d'un mélange d'AzO^3H et de SO^4H^2 (2 : 1), jusqu'à complète décomposition. 10 nouveaux c. c. de SO^4H^2 sont ajoutés, puis on chauffe jusqu'à apparition de vapeurs sulfuriques. On laisse refroidir et on ajoute 10 c. c. de SO^4H^2 dilué (1 : 10) et graduellement 40 c. c. d'eau. On fait bouillir et on filtre, en lavant par décantation et en ayant soin d'entraîner le moins possible de sulfate de plomb sur le filtre. On verse 20 c. c. d'ammoniaque sur le précipité et on neutralise par l'acide acétique jusqu'à légère acidité. Le sulfate de plomb étant dissous, le liquide est passé sur le filtre, préalablement humecté d'ammoniaque. On lave à l'eau contenant de l'acétate d'ammoniaque et finalement à l'eau chaude. On laisse refroidir et on ajoute un excès de solution titrée de bichromate de potasse. On laisse reposer et on filtre. Le bichromate en excès est déterminé par le sulfate double de fer et d'ammoniaque.

Cette méthode peut être exécutée en une demi-heure, et, si le minerai ne contient ni bismuth, ni antimoine, on peut attaquer directement par AzO^3H seul, et titrer immédiatement avec le bichromate et le sulfate ferroso-ammonique.

Un échantillon de galène, ayant donné 86 pour 100 de plomb par un dosage pondéral, a fourni, par cette méthode, dans huit déterminations, des chiffres variant de 85.72 à 86.08. P. T.

Détermination du pouvoir calorique des houilles. — MM. W. NOYES, J.-Mc. RAGGART et H. CRAVER (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1895, p. 843). — Ce travail a pour but de comparer entre eux les résultats obtenus par l'essai de Berthier, la méthode calorimétrique de Hempel et l'analyse élémentaire.

Six échantillons de divers charbons ont été étudiés et les résultats consignés dans le tableau qui suit ont été obtenus de la façon suivante :

Humidité. — 1 gr. de charbon a été chauffé pendant une heure dans un bain de toluène à la température de 105 degrés.

Cendres. — Le résidu de l'opération précédente a été incinéré sur un bec Bunsen.

Charbon fixe. — 1 gr. de charbon a été calciné pendant sept minutes dans une capsule de platine avec toute la flamme d'un bec Bunsen. Le résidu obtenu, diminué du poids des cendres, donne le *charbon fixe.*

Matière combustible volatile. — La perte de poids subie par 1 gr. de charbon, dans la détermination du *charbon fixe*, diminuée de l'humidité, donne la *matière combustible volatile.*

*

Carbone et Hydrogène. — 0.200 environ de charbon ont été brûlés dans un courant d'oxygène, dans un tube de verre très résistant, contenant de l'oxyde de cuivre et du chromate de plomb.

Azote. — Déterminé avec la chaux sodée.

Soufre. — La méthode qui a donné les meilleurs résultats est la suivante : On pèse 1/2 gr. de charbon dans une capsule en platine très plate, et on ajoute 3 gr. de peroxyde de sodium et un peu d'eau, le tout est évaporé à siccité, puis calciné; on répète cette opération après addition d'une nouvelle quantité de peroxyde de sodium, 2 gr. de ce dernier et un peu d'eau ; après calcination, on traite le résidu par l'eau bouillante, on filtre, on acidifie et on dose l'acide sulfurique formé par la méthode habituelle.

Les résultats obtenus par cette méthode sont identiques à ceux fournis par celle d'Eschka, mais ils sont un peu trop faibles, lorsqu'on les compare à ceux obtenus par le procédé de Carius.

Oxygène. — A toujours été déterminé par différence. Lorsque le charbon contient une assez forte proportion de soufre, le poids de l'oxygène trouvé de cette façon est très erroné. Dans ce cas, les auteurs ont fait une correction qui consiste à ajouter au poids des cendres les 5/8 du poids du soufre trouvé.

Le pouvoir calorifique des charbons a été calculé par la formule suivante :

$$8080\,C + 28.800\left(H - \frac{1}{8}O\right) + 1582\,Fe + 2162\,S.$$

Déterminations calorimétriques. — Le calorimètre d'Hempel a été employé pour cette détermination (voir *Zeits. angew. Chem.*, 1892, p. 393).

Les auteurs ont fait au moins trois déterminations avec chaque échantillon de charbon et une correction a été faite de 610 calories par gramme d'eau condensée dans le calorimètre à la température moyenne de 26 degrés.

Essai de Berthier. — 1 gr. de charbon a été intimement mélangé avec 40 gr. de litharge; ce mélange, placé dans un creuset et recouvert d'une couche de sel marin, a été chauffé dans un four porté à une très haute température. La chauffe demande de quinze à vingt minutes seulement. Le bouton de plomb obtenu est bien débarrassé de toute matière étrangère et ensuite pesé.

Théoriquement, 1 gr. de plomb obtenu égale 234 calories, mais ce chiffre est un peu bas, et, dans la table suivante, les auteurs ont employé un facteur empirique de 268.3 calories par gramme de plomb réduit, facteur qui a été donné par la moyenne des résultats de différents essais.

	New Pittsburg A	New Pittsburg B	Lancaster	Brazil	Shelburn	Shop.
	—	—	—	—	—	—
Humidité	6.83	5.89	12.66	8.98	8.63	2.36
Matière combustible volatile	39.92	42.23	37.44	34.49	38.82	31.11
Charbon fixe (coke)	39.93	40.40	47.22	50.30	43.45	42.44
Cendres	13.31	11.48	2.68	6.23	9.05	24.09
Carbone	62.88	65.26	71.41	70.50	66.86	57.32
Hydrogène	5.07	5.17	5.56	4.76	5.30	4.56
Azote	1.01	1.17	1.54	1.36	1.50	1 44
Oxygène	13.06	13.25	18.42	16.29	15.69	9.93
Cendres (corrigées)	17.98	15.15	3.07	7.09	10.65	26.75
Soufre	7.46	5.88	0.62	1.39	2.57	4.25
Fer (calculé)	6.53	5.14	0.54	1.22	2.25	3.72
Calories par gr. (calculées) C.	5081	5272	5770	5696	5402	4632
— — — H.	991	1011	939	784	962	956
— — — S.	161	127	13	30	55	92
— — — Fe.	103	81	9	19	36	59
Total	6336	6491	6731	6529	6455	5739
Différence pour 100	+2.6	+1.2	+0.4	—4.6	—1.2	—1.2
Calories par gr. (Essai de Berthier facteur 268.3)	6307	6471	6831	6689	6461	5726
Différence pour 100	+2.1	+0.9	+1.9	—2.3	—1.1	—1.4
Calories par gr. (calorimétrie)	6175	6415	6703	6846	6532	5806

Les résultats obtenus et calculés par l'analyse élémentaire sont d'accord avec ceux donnés par l'essai de Berthier; ces deux méthodes donnent donc de meilleurs résultats que la méthode calorimétrique. Cependant, par l'essai de Berthier, en employant le nouveau facteur, on paraît obtenir des résultats plus près de la vérité et par conséquent plus rigoureux que ceux donnés par le calcul au moyen de l'analyse élémentaire. H. C.

Sur la réaction caractéristique de l'huile de sésame. — M. J. WAUTERS (*Bull. Assoc. des chim. belges*, janvier 1896, p. 275). — On sait que la réaction de Baudoin a été étudiée par MM. Villavecchia et Fabrio, qui ont substitué à l'acide chlorhydrique sucré l'acide chlorhydrique additionné de furfurol. Ils emploient une solution de furfurol à 2 pour 100 dans l'alcool et opèrent de la manière suivante :

On verse dans un tube à essai 0.1 c. c. de solution de furfurol; on ajoute 10 c. c. d'huile à essayer, puis 10 c.c. de HCl (D = 1.19); on secoue le tout pendant une demi-minute et on laisse reposer le mélange. Lorsqu'il y a de l'huile de sésame (même 1 pour 100), la solution acide, qui se sépare au fond du tube, est nettement colorée en rouge cramoisi. Quand l'huile d'olive est vieille et rance, on obtient une coloration jaune brunâtre, qui peut masquer la présence de 1 pour 100 d'huile de sésame. On peut don-

ner plus de sensibilité à la réaction et éviter l'inconvénient dû à la rancidité en opérant de la manière suivante : on mélange, dans le tube à essai, 10 c. c. de HCl et 1 c. c. de solution de furfurol ; puis on verse 10 c. c. d'huile et on abandonne au repos ; la coloration rouge se produit à la zone de séparation des deux liquides. Avec 1 pour 100 d'huile de sésame, la coloration ne se produit qu'au bout d'une ou deux minutes ; avec 5 pour 100, elle est presque instantanée. La coloration augmente avec le temps et se diffuse dans toute la couche acide ; elle persiste longtemps et peut rester ainsi trois ou quatre jours.

Pour la recherche de l'huile de sésame dans le beurre, on opère à 40-45 degrés ; le beurre pur et frais ne donne absolument aucune coloration, et l'on peut distinguer une addition de 1/4 pour 100 d'huile de sésame.

Jorissen a signalé que les beurres colorés au curcuma donnent la réaction de Baudoin. Cette réaction se produisant en présence de HCl seul, il faut, lorsque l'on observe la coloration rose, que celle-ci ne se produise pas quand on traite l'huile par HCl.

X. R.

Coloration artificielle des vins. — M. RINGAUD (*Bull. de l'Ass. belge des Chim.*, 1895, p. 231). — L'auteur emploie, pour déceler les matières colorantes artificielles des vins, le peroxyde de sodium qui, agissant comme oxydant, détruit complètement la matière colorante naturelle, tandis que, dans les vins colorés artificiellement, la couleur disparue momentanément reparaît par addition de quelques gouttes d'acide acétique. Le mode opératoire est le suivant : laisser réagir pendant cinq minutes 0 gr. 10 à 0 gr. 15 de peroxyde de sodium sur 5 c.c. de vin et, après décoloration, ajouter quelques gouttes d'acide acétique. P. T.

Réactif très sensible de l'albumine dans l'urine. — M. Ad. JOLLES (*Zeitschrift des Allgem. Osterreich. Apotheker Vereines*, 1895, p. 183). — Dans sa séance du 27 janvier 1896, la Société de médecine de Vienne a reçu communication du réactif suivant, qui, d'après l'auteur, est d'une sensibilité extrême pour la recherche de l'albumine :

Bichlorure de mercure	10
Acide succinique	20
Chlorure de sodium	10
Eau distillée	500

Ce réactif est incolore, ce qui constitue un grand avantage sur le ferrocyanure de potassium ; il ne perd nullement de sa sensibilité en présence des urines pauvres en chlorures, ce qui est le défaut du réactif de Spiegler ; enfin, il est encore fidèle avec une teneur en albumine égale à 1 p. 120,000.

L'essai se fait de la manière suivante : 4 à 5 c. c. d'urine filtrée sont acidifiés par 1 c. c. d'acide acétique (à 30 pour 100); on ajoute 4 c. c. du réactif et on agite. Dans un autre verre, on verse également 4 à 5 c. c. d'urine, avec 1 c. c. d'acide acétique et 4 c.c. d'eau distillée ; le trouble gênant produit par la mucine peut être ainsi comparé dans les deux verres, et, sous l'influence du nouveau réactif, on peut reconnaître des traces d'albumine pathologique qui échappent à la réaction par le ferrocyanure et qui se manifestent par un trouble plus ou moins accentué du liquide.

C. F.

Recherche du mercure. — MM. ISHEWSKI et RADSWICKI (*Pharm. Ztg.*, 1895, p. 853. — Les auteurs ont modifié la méthode de Schneider pour la recherche des petites quantités de mercure en présence de matières organiques.

Cette modification consiste en ce que les matières organiques sont décomposées par ébullition avec de l'acide sulfurique et non par le chlore. 10 c. c. de cet acide suffisent pour 1 gr. de matière. La décomposition s'opère très facilement, et le mercure ne se vaporise qu'en quantités absolument insignifiantes. Le liquide obtenu est soumis à l'électrolyse.

Le mercure se dépose sur une électrode en or, qu'on chauffe dans un petit tube en verre, de manière à obtenir un anneau métallique qui donne, en présence des vapeurs d'iode, l'iodure caractéristique. Il est possible de constater, de cette façon, une quantité de 0 gr. 0025 de mercure.

La décomposition au moyen du chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique a l'inconvénient d'attaquer l'électrode et de former du chlore pendant l'électrolyse, et cela à cause de l'excès du chlorate de potassium et du chlorure de potassium formé.

B. M.

Décisions prises par la Société des chimistes analystes suisses au Congrès de Neufchâtel (*suite*).

ANALYSE DE L'EAU POTABLE

I. — Prescriptions relatives a la prise d'échantillons.

A). En vue de l'analyse physique et chimique, deux flacons d'un litre, ou trois bouteilles ordinaires (de préférence en verre clair), sont nécessaires pour la prise d'échantillons. Employer des bouchons de liège neufs, exempts de trous et lavés à l'eau bouillante ; des flacons bouchés à l'émeri seraient encore préférables. Tous les vases doivent être lavés à l'acide sulfurique concentré, au besoin même avec du sable pur et de l'eau,

puis rincés complètement à l'eau, et finalement séchés à l'air. Au moment, et sur le lieu même du prélèvement, les flacons sont rincés, à plusieurs reprises, avec l'eau à examiner, puis remplis de telle façon que, après le bouchage, l'agitation du liquide soit encore possible; enfin, on bouche hermétiquement et on garnit d'étiquettes. Les pompes doivent fonctionner pendant dix minutes avant la prise d'échantillon et d'une façon ininterrompue pendant l'emplissage des flacons.

Le chimiste doit, autant que possible, opérer le prélèvement lui-même; dans le cas d'empêchement absolu, on doit lui donner des indications précises sur le lieu et l'époque de la prise; sur la nature de l'eau (eau de puits élevée au moyen d'une pompe, eau courante, eau de source, de rivière etc...); la température de l'eau et de l'air; les conditions locales (nature et situation du réservoir, de la conduite; disposition et voisinage de la prise d'eau); constitution géologique du sol de la contrée.

Il ne doit s'écouler que peu de jours entre le prélèvement des échantillons et la mise en train de l'analyse; dans cet intervalle, les échantillons doivent être conservés à basse température.

B). En vue de l'examen bactériologique quantitatif, on remplit à moitié, de chaque sorte d'eau, deux ou trois petits flacons, stérilisés à l'étuve sèche (à 160 degrés pendant une heure); on peut employer des fioles d'Erlenmeyer, à tampons de coton, ou encore des flacons à bouchons et capuchons de verre.

La prise d'échantillons doit être faite par le chimiste lui-même, ou, à son défaut, par une personne compétente. L'ensemencement sur gélatine doit avoir lieu immédiatement après le prélèvement; dans le cas d'impossibilité et de transport prolongé, on doit faire l'emballage avec de la glace.

Pour l'examen qualitatif, on prélève 500 c. c. de chaque sorte d'eau, dans un flacon stérilisé et fermé avec un bouchon de caoutchouc également stérilisé par deux heures d'ébullition dans l'eau. Ce prélèvement doit aussi être opéré par le chimiste lui-même, ou par une personne compétente.

II. — Méthode d'analyse :

A). *Analyse physique.*

1). Examen organoleptique. — Cet examen porte sur la couleur, la limpidité, l'odeur et la saveur de l'eau.

2). Examen microscopique. — Détermination de la nature des éléments figurés, animés ou inanimés.

B). *Analyse chimique.*

L'analyse chimique de l'eau potable se borne, suivant le professeur Lunge, au dix déterminations ci-dessous :

1) Résidu fixe ; 2) résidu au rouge (dosage facultatif) ; 3) alca-

linité ; 4) quantité d'oxygène absorbé (matières organiques) ; 5) ammoniaque ; 6) ammoniaque albuminoïde ; 7) nitrites ; 8) nitrates ; 9) chlorures ; 10) sulfates.

1) *Résidu fixe* (extrait sec). — 100 c. c. d'eau, au minimum, sont évaporés au bain-marie dans une capsule de platine ; le residu est maintenu à 103-105 degrés, jusqu'à poids constant ; on observe sa coloration blanche ou jaune.

2) *Résidu au rouge.* — L'extrait sec est porté au rouge faible, tout au plus, et avec précautions, jusqu'à ce que la coloration brune ou noire, produite d'abord, ait disparu ; on humecte ensuite ce résidu avec une solution de carbonate d'ammoniaque, puis on le dessèche, d'abord au bain-marie, ensuite à 150 degrés, jusqu'à poids constant. Pendant la calcination, on observe l'intensité de la coloration brune et, s'il y a lieu, l'odeur dégagée par les matières azotées. On utilise ce résidu pour faire la réaction des phosphates et du fer.

3) *Alcalinité* (en cas de présence de carbonates). — 100 c. c. d'eau sont titrés à l'aide de la liqueur décinormale d'HCl, en employant le méthylorangé comme indicateur, en quantité rigoureusement suffisante pour donner à l'eau une très faible coloration jaune ; ce méthylorangé est le *diméthylamidoazobenzosulfonate de soude* $[(SO^3Na)C^6H^4Az^2C^6H^4Az(CH^3)^2]$, et il est absolument essentiel d'employer cette matière colorante.

Le résultat est calculé en $CaCO^3$.

La *dureté* de l'eau est indiquée par les essais 2 et 3, qui fournissent des résultats plus certains que la méthode hydrotimétrique. Le résidu au rouge (ou, au besoin l'extrait sec, diminué du poids des matières organiques), calculé pour 100,000 parties d'eau, donne la *dureté totale,* en degrés hydrotimétriques français ; par un calcul semblable, on déduit de l'alcalinité la *dureté passagère* et la différence entre ces deux nombres donne la *dureté fixe.*

4) *Quantité d'oxygène absorbé* (matières organiques). — On dose les matières organiques d'après la méthode de Kubel ; la liqueur titrée de permanganate de potasse à employer doit être un peu plus faible que la solution centinormale d'acide oxalique (environ 0 gr.24 de $KMnO^4$ par litre.) A cet état de dilution, la solution de $KMnO^4$ n'est pas bien stable, mais elle l'est bien davantage lorsqu'elle est plus concentrée. On peut donc la préparer à un titre cent fois plus fort, par exemple, et faire la dilution au moment de s'en servir. 10 c. c. de cette solution et 5 c. c. d'acide sulfurique étendu (1 : 4) sont ajoutés à 100 c.c. de l'eau à essayer, et le mélange est maintenu à l'ébullition pendant cinq minutes. On ajoute ensuite 10 c. c. d'acide oxalique centinormal, dont on titre l'excès avec la solution de permanganate, jusqu'à

coloration rose persistante, en maintenant toujours une température voisine de l'ébullition. Le chiffre obtenu à la lecture représente le permanganate de potasse utilisé pour l'oxydation de la matière organique contenue dans 100 c. c. d'eau : c'est le *coefficient d'oxydabilité exprimé en permanganate de potasse* ; on peut le traduire en *matières organiques*, en multipliant le chiffre ci-dessus par 5.

5) *Ammoniaque.* — *a*) Dosage direct. — 100 c.c. d'eau sont placés dans une éprouvette bouchée et additionnés d'un peu de soude et de carbonate de soude ; après éclaircissement, 50 c.c. du liquide clair sont placés dans un tube transparent à fond plat ; on ajoute alors 2 c.c. du réactif de Nessler. D'autre part, on recherche, dans les mêmes conditions d'expérience, quelle quantité d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque est nécessaire pour produire, dans 50 c.c. d'eau distillée, une coloration de même intensité. Pour comparer les colorations obtenues, on doit mettre 0 c. c. 5, 1 c. c. 00, 1 c. c. 5, 2 c. c. 00, 2 c. c. 5 et 3 c. c. de la solution d'AzH^4Cl dans des tubes contenant chacun 50 c. c. d'eau distillée pure ; ajouter du réactif de Nessler, et opérer simultanément sur l'eau à essayer dans les mêmes conditions exactement ; de la concordance de teinte obtenue entre un des types d'essai et l'eau analysée, on calcule la teneur en ammoniaque de cette dernière.

Le réactif de Nessler doit être jaune et réagir sensiblement sur une eau contenant seulement 0 milligr. 005 d'ammoniaque dans 50 c.c. Si cette condition n'est pas remplie, on doit le renforcer par une addition d'une petite quantité de solution de bichlorure de mercure. La solution de chlorhydrate d'ammoniaque est préparée en dissolvant 3 gr. 15 d'AzH^4Cl pur et sec dans un litre d'eau et en mélangeant 10 c.c. de cette liqueur avec 990 c.c. d'eau. La solution concentrée est stable.

b) *Dosage par distillation.* — 500 c.c. d'eau, additionnés de quelques gouttes d'une solution de Na^2CO^3, exempt d'ammoniaque, sont distillés dans une cornue tubulée, à col recourbé, de deux litres environ, ou dans un ballon approprié ; on recueille quatre fois 50 c.c., et les liquides distillés sont examinés séparément, en se conformant à ce qui a été dit en *a*, par comparaison avec une solution d'AzH^4Cl, à l'aide du réactif de Nessler. Les eaux contenant une forte proportion d'ammoniaque doivent être diluées avec de l'eau distillée, exempte d'ammoniaque avant la distillation.

6) *Ammoniaque albuminoïde.* — Aussitôt après la distillation opérée en 5*b*, le résidu contenu dans la cornue est additionné de 50 c.c. de solution alcaline de permanganate de potasse : on distille ensuite trois fractions de 50 c.c. et chacune est titrée au

Nessler comme en 5 *b*. La liqueur de permanganate alcalin contient, par litre, 200 gr. de KOH et 8 gr. de $KMnO^4$ et doit être soumise à une longue ébullition, au moment de sa préparation.

L'ammoniaque et l'ammoniaque albuminoïde doivent être calculées en AzH^3.

7) *Nitrites*. — *a*) essai qualitatif. — Celui-ci se fait au moyen d'une solution d'iodure de potassium amidonné, fraîchement préparée, et d'acide sulfurique, en pratiquant un essai de contrôle avec de l'eau pure et de l'eau contenant des nitrites.

b) Dosage. — La méthode la plus recommandable est le procédé colorimétrique de Lunge (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1894, 12). Le réactif se prépare ainsi : 0 gr. 1 de α-naphtylamine, pure et blanche, est dissous dans 100 c.c. d'eau et porté à l'ébullition pendant un quart d'heure; on ajoute 5 c.c. d'acide acétique, puis une solution de 1 gr. d'acide sulfanilique dans 100 c.c. d'eau; conserver la liqueur dans un flacon bien bouché.

On mélange 1 c. c. de ce réactif à 50 c. c. d'eau préalablement acidifiée par SO^4H^2. Pour établir la comparaison de la teinte rouge produite, on emploie une solution normale d'azotite de sodium, dont 1 c. c. = 0 milligr. 01, sous forme d'acide nitrosylsulfurique; celle-ci est préparée en dissolvant 1 gr. 815 de nitrite de sodium dans 100 c. c. d'eau et complétant à 1,000 c. c. avec SO^4H^2 concentré et pur. Cette solution est stable. Pour l'employer comme liqueur normale, il faut en prendre 10 c. c. et étendre à 1 litre, puis on en place, en quantités variables, comprises entre 0 c. c. 1 et 2 c. c., dans une série de tubes, comme pour le dosage de l'ammoniaque; chacun des tubes contient 1 c. c. du réactif. Après dix minutes, on compare la coloration obtenue avec l'eau à analyser et celles obtenues dans les différents tubes. S'il est nécessaire, l'eau à essayer doit être diluée de façon que sa coloration soit comprise entre celles données par 0 c. c. 1 et 2 c. c. de liqueur normale d'acide nitreux.

Le résultat est exprimé en Az^2O^3.

8) *Nitrates*. — *a*) (Essai qualitatif). — A 0 c. c. 5 d'eau placés dans une petite capsule de porcelaine, on ajoute 2 à 3 gouttes d'une solution à 0.2 pour 100 de diphénylamine dans SO^4H^2 concentré, puis 5 c. c. de SO^4H^2 concentré et absolument exempt d'acide nitrique (1).

b) (Dosage approximatif). — On le pratique (lorsque l'essai qualitatif a donné une réaction sensiblement appréciable), d'après

(1) Il y a évidemment une lacune dans le texte allemand, qui donne bien le réactif des nitrates, mais omet d'indiquer le résultat de la réaction : *Coloration bleue*, plus ou moins intense, et apparaissant plus ou moins rapidement, en raison de la proportion de nitrates contenus dans l'eau. (*N. du T.*)

la méthode connue, à l'indigo, de Marx-Trommsdorf. Le titre de la solution d'indigo doit être voisin de 8 c. c. pour 1 milligr. de Az^2O^5; si l'eau à analyser contient plus de 80 milligr. d'Az^2O^5 par litre, il faut étendre à 25 c. c. avec de l'eau pure, 5, 10, 15 ou 20 c. c. avant de procéder au titrage; d'autre part, on pratique deux essais comparatifs sur une solution d'acide nitrique diluée dans les mêmes conditions. Les résultats de l'essai sont exprimés en Az^2O^5.

c) (Dosage exact). — Employer les méthodes reposant sur la transformation de l'azote nitrique en oxyde nitrique ou en ammoniaque (Konig, *Nahrungsmittel*, 3. Aufl. II, Bd. 23).

9). *Chlorures*, *a*) (Essai qualitatif). — Environ 50 c. c. d'eau sont traités par le nitrate d'argent, après addition d'acide nitrique.

b) (Dosage). — Si l'essai qualitatif produit plus qu'une légère opalescence, on titre 50 ou 100 c. c. d'eau, d'après la méthode de Mohr, avec la liqueur décinormale de nitrate d'argent et le chromate de potasse comme indicateur. On calcule en Cl.

10). *Sulfates.* — *a*)(Essai qualitatif). — A 50 c. c. d'eau bouillante, acidifiée par HCl, on ajoute un excès notable d'une solution de chlorure de baryum, et on observe, après dix minutes, s'il s'est formé un précipité de sulfate de baryum.

b) (Dosage). — Si, dans l'essai qualitatif, on a observé un trouble abondant, les sulfates sont dosés, par la méthode pondérale, sur 100 à 250 c. c. d'eau, et les résultats exprimés en SO^3.

D'autres recherches et dosages peuvent être effectués, mais seulement dans certains cas particuliers ; par exemple : l'hydrogène sulfuré et le fer, dont on soupçonne la présence par l'odeur de l'eau ou la coloration du résidu au rouge; l'arsenic, le plomb, le cuivre, le zinc, à la demande de l'intéressé. Pour ces essais, consulter le traité de Tiemann-Gartner : *Analyse de l'eau.*

Lorsqu'il y a insuffisance de liquide, on peut se borner aux essais 1, 2, 3, 4, 5 *a*, 6 *a*, 7 *a*, 8 *a*, 9 *b*, 10 *a*. Ceux-ci peuvent être faits avec une seule bouteille d'eau, en observant une répartition judicieuse.

Les résultats sont donnés en *milligrammes* par *litre d'eau.* Le rapport doit indiquer si l'ammoniaque a été dosée *directement* ou par *distillation*, ainsi que la méthode employée pour le dosage de l'azote nitrique. (*A suivre.*) C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Répertoire des réactifs spéciaux, par MM. FERDINAND JEAN et G. MERCIER. 1 volume de 121 pages (en vente chez les auteurs). *Prix :*

2 francs. — MM. F. Jean et Mercier ont groupé, par ordre alphabétique, plus de 400 réactifs spéciaux. Ces réactifs sont désignés, la plupart du temps, par le nom des chimistes qui les ont indiqués. Pour chacun d'eux, les auteurs indiquent la préparation du réactif, son mode d'emploi, sa sensibilité.

« La chimie analytique, disent-ils dans leur préface, s'enrichit chaque jour de réactifs spéciaux qui, ordinairement désignés par le nom de l'auteur, sont éparpillés dans des publications périodiques nombreuses.

« On ignore les réactifs, ou le nom de l'auteur ne rappelle ni la réaction, ni sa formule; de là, la nécessité de recherches bibliographiques et une perte de temps lorsqu'on se trouve dans le cas d'avoir recours à ces réactifs. »

Ce volume est imprimé uniquement au verso, ce qui permet à chacun de le tenir au courant, en ajoutant sur les pages blanches du recto les divers réactifs nouveaux.

Le *Répertoire des réactifs* est un travail pratique et utile, qui rendra service aux chimistes et aux pharmaciens. X. R.

Création et direction des usines au point de vue administratif, par MM. Aurientis et Folin. 1 volume de 174 pages (E. Bernard, éditeur). *Prix : 3 fr.* 50. — Les chimistes étant souvent appelés à créer ou à diriger un établissement industriel consulteront avec fruit ce travail, dans lequel ils trouveront, dans un ordre méthodique, les résumés et commentaires de tous les textes légaux les intéressant.

Ces documents sont nombreux et disséminés. Le chef d'une industrie, instruit et bien armé pour vaincre les difficultés d'un ordre technique, est souvent absolument démuni de toute instruction concernant la partie administrative du rôle qui lui incombe. Il ignore aussi bien ses droits que ses devoirs, et la plus élémentaire des formalités d'enquête, la plus simple des formules de demandes en autorisation lui sont inconnues et lui semblent exclusivement du domaine juridique.

Ce livre prend l'usine à son début, étudie les classements, les enquêtes préalables, puis passe en revue les règlements relatifs aux moteurs de toute nature, examine ensuite les lois déterminant le travail des mineurs et des femmes et celles concernant l'hygiène et la sécurité des ouvriers. Les auteurs étudient ensuite le fonctionnement intérieur de l'usine : règlements intérieurs, paies, règlements de comptes, sociétés de secours, etc.

En résumé, l'ouvrage de MM. Aurientis et Folin est un formulaire concis et complet de la partie administrative, qui guidera les chefs d'usine dans l'inextricable dédale des lois et règlements qui les concernent. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Application des rayons de Rœntgen à l'identification des diamants. — M. Gascard, notre sympathique collègue du Syndicat des

chimistes et essayeurs de France, vient de faire, en collaboration avec M. Buguet, professeur de physique au lycée de Rouen, une curieuse et utile application des rayons de Rœntgen.

Des diamants vrais, interposés sur le trajet de ces rayons, laissent passer facilement les radiations et donnent, au développement, des images bien nettes, alors que des diamants faux, très opaques pour les rayons de Rœntgen, n'ont fourni sur la plaque développée que des images claires ne laissant aucune image sensible.

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 6 septembre au 22 octobre 1895 (1).

250,338. — 17 septembre. — **Schmidt.** — Procédé d'obtention du camphre à l'état pulvérulent.

250,371. — 19 septembre. — **Société Œsinger et Cie.** — Procédé pour l'obtention de la naphtazarine.

250,410. — 20 septembre. — **Chaster.** — Perfectionnements dans la fabrication des cyanures.

250,616. — 28 septembre. — **Faure.** — Perfectionnements dans la fabrication du cyanate de calcium par le fourneau électrique et application de ce cyanate comme engrais.

250,786. — 7 octobre. — **Hilbert et Frank.** — Procédé de fabrication du phosphore, de ses acides et de ses sels, par le traitement des matières renfermant de l'acide phosphorique, telles que phosphates minéraux, os et scories.

250,831. — 8 octobre. — **Meikle.** — Perfectionnements apportés au procédé de traitement de la houille ou des minéraux carbonés en vue d'en retirer de l'ammoniaque et autres produits.

251,058. — 19 octobre. — **Elworthy et Handerson.** — Perfectionnements apportés à la fabrication du gaz acide carbonique par l'utilisation d'un produit résiduaire obtenu dans la fabrication du carbure de calcium.

251,119. — 22 octobre. — **Peniakoff.** — Procédé pour la production des sulfures doubles de l'aluminium avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

On demande un chimiste métallurgiste possédant la pratique des essais d'or et d'argent et muni de bonnes références. S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Le Gérant : C. CRINON.

6860. — Paris. Impr. Éd. Durut rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Essai d'une titrimétrie des farines ;

Par M. Émile THYES,
Chimiste au Laboratoire d'analyses de l'Etat belge, à Gand.

Première série d'essais.

La détermination d'une farine par l'emploi du microscope peut mettre, dans quelques cas, le chimiste dans la plus grande perplexité. Je fais, bien entendu, abstraction des farines blutées, car, en cette occurrence, il ne peut y avoir de doute, les caractères microscopiques des tests étant bien définis et tranchés. Mais si, dans l'examen qualitatif d'une farine blutée, les caractères organoleptiques, la mensuration des grains d'amidon, etc., peuvent avoir quelque valeur, il n'en est plus de même dans l'analyse quantitative, dans le cas de mélanges de farines. Mensuration, numération des grains d'amidon, constituent alors un travail fastidieux, très souvent inexact, et je dirai même qu'il est presque impossible à l'expert de certifier le pourcentage des farines étrangères à 10 pour 100 près.

C'est pour combler cette lacune, qu'ayant eu à examiner un grand nombre de mélanges de farines de riz et de sarrasin, j'ai imaginé un procédé se basant sur les caractères chimiques différents des décoctés aqueux de ces farines, méthode qui permet de déceler la fraude à 1 ou 2 pour 100 près et même moins.

Propriétés chimiques du décocté aqueux des farines de riz et de sarrasin.—Un grand nombre d'acides organiques et inorganiques précipitent (1) le décocté aqueux de la farine de sarrasin ; le riz n'est pas précipité.

Les alcalis ne donnent que des résultats négatifs ; ils semblent se dissoudre avec le précipité ou se combiner avec lui.

Certains sels précipitent, tandis que d'autres ne donnent aucun précipité. C'est ainsi que l'azotate et l'acétate de plomb provoquent l'apparition, dans ces décoctés aqueux de sarrasin, d'un précipité abondant. Le chromate de potassium n'accuse aucun trouble. Pour la farine de riz, l'action de ces réactifs est nulle.

Le perchlorure de fer précipite le décocté aqueux du sarrasin et le sulfocyanure ne le précipite pas. La réaction est négative pour la farine de riz.

Voilà donc trouvé un procédé titrimétrique des farines. Après quelques tâtonnements, je me suis arrêté au mode opératoire suivant : on prend 5 gr. de farine, préalablement séchée à

(1) Ce précipité paraît être constitué par une substance de nature albuminoïde entraînant presque toujours avec elle une partie du réactif. Il fait en ce moment l'objet de quelques recherches.

105 degrés, qu'on introduit dans un ballon de 200 c. c. avec 150 c. c. d'eau ; on laisse macérer pendant cinq à six heures à une température de 15 degrés, en agitant fréquemment. Après ce temps écoulé, on complète au volume avec de l'eau ; on filtre, et on prélève 50 c. c. du liquide filtré ; à ce liquide on ajoute 2 c. c. d'une solution de sulfocyanure de potassium à 10 pour 100 puis on verse, au moyen d'une burette graduée, une solution aqueuse de perchlorure de fer au millième (perchlorure de fer sublimé 1, eau 1000), jusqu'à coloration rouge sang de la liqueur. (Comparer cette teinte avec la teinte type rouge sang.)

Le nombre de centimètres cubes de perchlorure de fer à ajouter varie avec chaque farine ; c'est à ce nombre que j'ai donné le nom d'*indice de perchlorure de fer.*

Pour avoir l'indice exact, il faut déduire, du nombre de c. c. de perchlorure de fer employé, 1/2 c. c., représentant la quantité nécessaire pour obtenir la couleur type.

On peut procéder d'une autre manière : on prend 2 gr. 50 de farine, qu'on malaxe avec 50 c. c. d'eau ; on ajoute 2 c. c. de la même solution de sulfocyanure, et on verse ensuite la solution de perchlorure pur comme précédemment, jusqu'à obtention de la même coloration rouge sang.

De cette façon, on obtient un dépôt dont la couleur varie suivant les farines et qui facilite la différenciation. On attend quelques instants pour laisser déposer, et on examine la liqueur surnageante. On compare la teinte à la teinte type rouge sang, et, s'il le faut, on ajoute du perchlorure de fer.

Je publie, dans le tableau ci-dessous, l'indice de perchlorure de fer de plusieurs farines, tel qu'on l'obtient par l'un et l'autre des deux procédés que je viens de décrire ; on trouvera, dans l'une des colonnes de ce tableau, la couleur du précipité qui se forme quand on applique le deuxième procédé.

Noms des farines	Eau pour 100	Indice de perchlorure sur le décocté aqueux à 15 degrés (1re méthode)	Indice de perchlorure sur 2 gr. 50 de farine brute (2e méthode)	Teinte du dépôt
Féverole .	18.64	70	97.5	Ocre dilué.
Sarrasin. .	13.92	40	36.5	Vert sale avec un peu de jaune.
Avoine . .	13.45	11	23.5	Gris vert.
Orge . . .	13.61	10	24.5	Vert sale avec un peu de bleu.
Seigle. . .	14.53	7	10.5	Teinte plus claire que celle du froment.
Blé	13.42	5	13.5	Orangé rouge.
Maïs. . . .	11.44	2	5.5	Incolore.
Riz	13.46	1	4.5	Jaune rouge très claire.

J'étudie en ce moment les variations de l'indice du perchlorure

de fer sur l'âge des graines, les adultérations diverses : humidité, acidité, ainsi que l'indice d'autres farines. Je ferai connaître dans une note ultérieure les résultats de ces recherches.

Détermination de la nature des fibres textiles d'origine végétale employées dans la confection des tissus;

Par M. J.-A. MONTPELLIER.

Un procédé sûr et pratique, permettant de reconnaître les fraudes qui se commettent dans la confection des tissus, a été imaginé en 1875 par M. Vétillart (1).

Depuis cette époque, plusieurs chimistes ont apporté des modifications au mode opératoire indiqué par l'auteur, et il est aujourd'hui d'une application très facile.

Ayant fréquemment des tissus de toutes sortes à examiner, je me bornerai, dans ce qui suit, à décrire simplement les diverses opérations à effectuer pour arriver à la détermination exacte des fibres textiles entrant dans la composition d'un tissu.

Pour ce genre de recherches, il est nécessaire d'avoir à sa disposition un microscope pouvant donner un grossissement de 300 diamètres environ ; il est nécessaire que le même instrument, avec un second objectif, donne un grossissement ne dépassant pas 100 diamètres.

Un microscope simple à dissection est également utile pour séparer les filaments et les préparer. Un grossissement de 10 à 20 diamètres est suffisant.

Comme accessoires accompagnant ces deux instruments, il faut avoir à sa disposition :

1° Deux aiguilles emmanchées ;
2° Une pince dite brucelles ;
3° Un rasoir à lame mince et étroite pour faire les coupes ;
4° Des lames en verre porte-objets ;
5° Des lamelles de verre mince pour recouvrir la préparation ;
6° Trois flacons compte-gouttes pour les réactifs.

Les réactifs employés sont au nombre de trois :

Glycérine pure. — La glycérine anglaise de Price pure et très concentrée est celle qui donne les meilleurs résultats.

Liqueur d'iode. — On fait dissoudre 0 gr. 1 d'iodure de potassium dans 10 c.c. d'eau distillée. La dissolution faite, on ajoute un excès d'iode, de manière que la dissolution soit toujours concentrée.

Liqueur sulfurique. — On mélange 6 c.c. d'acide sulfurique

(1) *Étude sur les fibres végétales textiles employées dans l'industrie*, par M. Vétillart, Paris, librairie Firmin-Didot.

pur avec 2 c.c. d'eau distillée et on y ajoute 4 c.c. de glycérine pure. Ce réactif s'altérant avec le temps, on ne doit en préparer que de petites quantités.

Lorsque les fibres à déterminer sont à l'état de tissu, il faut défiler ce tissu, en séparant soigneusement les fils de chaîne des fils de trame, afin de pouvoir les examiner séparément ; il arrive fréquemment que, dans un but de fraude, des mélanges sont faits soit dans la trame, soit dans la chaîne.

L'échantillon sur lequel on doit opérer, étant à l'état de filasse ou de fils, doit subir, d'abord, une certaine préparation, qui consiste à le faire bouillir, pendant une demi-heure, au moins, dans une dissolution à 10 pour 100 de carbonate de sodium ou de potassium.

Cette première opération a pour objet de désagréger les faisceaux de fibres et de permettre de séparer facilement ces dernières à l'aide des aiguilles emmanchées. La désagrégation obtenue, on lave l'échantillon à grande eau sous un robinet, en le froissant entre ses doigts, puis on le presse fortement entre deux linges, pour enlever la majeure partie de l'eau, et on met à sécher.

Lorsque la désagrégation ne peut être obtenue complètement par le lessivage, il faut broyer les filaments avec un peu d'eau dans un mortier en porcelaine, à l'aide d'un pilon en bois dur et poli, tel que le manche des pilons en porcelaine.

L'échantillon ainsi préparé est divisé en trois parties, dont une est mise en réserve pour des essais ultérieurs, s'il y avait lieu.

La première partie est utilisée pour examiner les fibres en long au microscope à l'aide des réactifs.

Pour cet examen, on prend, à l'aide de pinces brucelles, quelques brins que l'on place sur une lame porte-objet, et, à l'aide des aiguilles, on sépare les fibres, en effectuant cette opération, pour plus de facilité, à l'aide d'un microscope à dissection. Cela fait, on laisse tomber sur les fibres une ou deux gouttes de liqueur d'iode ; dès que les fibres sont bien imprégnées du réactif, on les éponge avec du papier à filtrer, et on les recouvre avec une lamelle de verre. Enfin, on fait tomber une goutte de liqueur sulfurique le long d'un des côtés de la lamelle, et, par capillarité, le liquide pénètre entre les deux verres ; sur le côté opposé de la lamelle, on dispose un petit carré de papier à filtrer, qui aspire le liquide dès qu'il est arrivé à ce point. Il s'établit ainsi un courant liquide qui chasse devant lui le peu de dissolution d'iode qui aurait pu rester dans la préparation.

Sous l'action de l'iode et de l'acide sulfurique, les fibres prennent des colorations caractéristiques, qui permettent de distinguer nettement leur nature, lorsqu'on les place sous un mi-

croscope donnant un grossissement convenable. On peut, en même temps, examiner très facilement leur forme, ainsi que tous les détails de leur structure, ce qui, avec les colorations, constitue des caractères nettement tranchés ne laissant aucun doute pour l'observateur attentif, surtout quand il a, en même temps, sous les yeux, les planches coloriées qui se trouvent dans l'excellent ouvrage de M. Vétillart.

La deuxième partie de l'échantillon sert à faire des coupes ou sections. Cette opération vient confirmer les résultats obtenus dans le premier essai et permet de se prononcer, d'une manière absolument certaine, sur la nature de la fibre examinée.

La préparation des filaments, pour pouvoir faire facilement les coupes, demande assez de soin. On réunit un certain nombre de fils que l'on aligne bien parallèlement, afin d'obtenir une mèche ayant à peu près les dimensions d'un crayon ordinaire. Les fils ainsi assemblés, on les attache fortement en leur milieu avec un fil assez fort, qui servira à suspendre la mèche après l'opération de l'encollage.

Pour encoller cette mèche, on se sert de la préparation suivante :

On fait dissoudre 35 gr. de gélatine blanche en feuille dans 385 c c. d'eau, que l'on met dans une capsule de porcelaine d'un demi-litre de capacité, et l'on chauffe au bain-marie. On tare la capsule contenant la gélatine et l'eau, et on chauffe, en ayant soin d'éviter que la matière s'attache au fond de la capsule ; dès que la gélatine est dissoute, on ajoute 165 gr. de sucre. La dissolution faite, on pèse et on rétablit le poids primitif en remplaçant l'eau évaporée. On verse l'encollage chaud dans de petits bocaux et on conserve pour l'usage, en ayant soin de l'additionner de quelques fragments de camphre pour pouvoir le conserver.

L'encollage de la mèche se fait en versant, sur une plaque de verre, une quantité de la préparation préalablement chauffée au bain-marie pour la rendre liquide ; on imbibe bien la mèche dans toute sa longueur, en pressant avec le doigt et ayant soin de conserver le parallélisme des fibres. On prend ensuite la mèche entre le pouce et l'index, on comprime pour chasser l'excès d'encollage et les bulles d'air, et on obtient ainsi un bâtonnet que l'on met à sécher en le suspendant par le fil attaché en son milieu. (Laisser sécher à l'air libre et ne pas employer l'étuve, qui ramollirait l'encollage). Ce séchage exige un temps assez long.

Les bâtonnets bien secs deviennent très durs, et l'on peut, avec un rasoir, faire des coupes très facilement sans se servir de microtome. On agit avec le rasoir très légèrement, de manière à obtenir une fine poussière que l'on place sur une lame de verre.

On place sur cette poussière une goutte de liqueur d'iode, et on recouvre avec une lamelle. A l'aide de carrés de papier à filtrer, on absorbe l'excès de liquide, puis on ajoute, sur un des bords, une goutte de liqueur sulfurique, en procédant comme il a été dit plus haut.

Il est bon d'examiner les coupes, d'abord avec un grossissement faible, puis avec le grossissement le plus fort, pour bien se rendre compte de tous les détails.

Nous renverrons le lecteur, pour avoir une description très complète des différentes fibres et pour les vues micrographiques coloriées à l'ouvrage cité plus haut, où il trouvera tous les renseignements désirables. Nous n'avons voulu qu'indiquer, dans cette note, le mode opératoire qui nous a paru le plus simple et qui nous a toujours donné d'excellents résultats.

Sur la maladie mannitique des vins;

Par M. P. CARLES.

Quoiqu'il ait été longuement écrit sur la maladie mannitique des vins, nous constatons chaque jour, avec regret, que bien peu de personnes se font une idée nette de la question et que la plupart s'exagèrent les conséquences de la mannite dans les vins.

Aussi, qu'on nous permette de redire encore une fois que la maladie mannitique n'est pas récente. Tout permet de croire fermement qu'elle existe depuis Noé, car elle est plus commune dans les pays chauds que dans les régions tempérées. Si on la trouve en France et même en Gironde, on peut affirmer qu'elle y est moins commune et y commet moins de dégâts qu'ailleurs. Elle prend, en effet, toujours naissance dans la cuve, et elle ne s'y développe qu'autant que la température de la cuvée s'élève au-dessus de 35-37 degrés, et que, par suite d'un excès de maturité du raisin, l'acidité initiale du moût est inférieure à 6.50 (1 et 2). Si cette maladie est restée à peu près inconnue jusqu'en 1889, époque à laquelle nous l'avons découverte dans les vins d'Algérie, c'est parce que la mannite échappe toujours aux opérations analytiques, lorsque l'attention du chimiste n'est pas appelée sur sa présence ou lorsqu'il n'a pas la pratique voulue pour sa séparation.

(1) Les moûts sucrés de tous les fruits sont susceptibles de se manniter dans les mêmes conditions que le jus de raisin.

(2) Quelques Narbonnais ont trouvé empiriquement un moyen simple d'empêcher l'impétuosité du ferment alcoolique, et partant l'élévation brusque de la température du moût : ils mettent en cuve leurs raisins tout entiers, sans foulage, ni égrappage, et ils arrosent la surface avec quelques comportes de raisins foulés. De cette façon, le ferment du moût, en s'écoulant de haut en bas, a le temps de s'aérer, la fermentation progresse sans brusquerie et, à cause de l'écart des raisins, sans surélévation de température. En Gironde, quand l'année le commande, on pourrait arriver à un résultat analogue, mais moindre, en laissant les râpes et en égrappant seulement le raisin, sans fouler les grains.

Cette mannite, qu'on le note bien, n'est pas, au point de vue hygiénique, plus nuisible que le sucre de canne ou de raisin. A elle seule, elle est incapable de modifier les qualités bonnes ou mauvaises d'un vin. Quand un chimiste la dénonce dans un vin, cela ne veut pas dire nécessairement que ce vin est perdu, ni même actuellement malade, mais seulement qu'il a été malade à la cuve. Or, il en est du vin, comme de l'homme, des animaux et des végétaux : ils peuvent avoir été malades à la naissance, à la nourrice et porter même encore des traces de coups de bistouri ou de sécateur et cependant être devenus, par des moyens simplement hygiéniques, des adultes de force remarquable. Aussi, ont-ils raison, dans certains cas, ces œnologues optimistes qui prétendent qu'un vin mannité, bien soigné, peut devenir un vin de garde excellent. Bien mieux, nous leur apprendrons qu'on a retrouvé la mannite dans des vins vieux classés, fort appréciés, après plusieurs années de bouteille. Enfin, au risque d'être momentanément qualifié de paradoxal, nous ajouterons avoir entièrement rassuré des propriétaires sur l'avenir de leur récolte, malgré la présence de 4, 5 et 6 gr. de mannite par litre.

Ce n'est, en effet, ni dans la présence de la mannite, ni dans ses proportions que réside le mal, mais bien dans la *coexistence d'un excès de sucre de raisin, d'un excès d'acidité et d'un excès de ferments pathogènes.* C'est ce que, dans la pratique, on appelle l'aigre-douceur et le louche persistant.

Excès de sucre de raisin. — Tous les vignerons et viniculteurs savent, par expérience que, si l'excès de sucre de raisin est innocent par lui-même et souvent même favorable à certains vins spéciaux, il est, par ses conséquences, défavorable. Cela tient à ce qu'il fait du vin, qui n'est pas muté par le soufre ou autres, un milieu essentiellement propre à l'évolution de la levure alcoolique. Cette levure se retrouve dans la poussière de tous les chais, et un seul globule suffit pour mettre en fermentation un fût entier de vin doux. Or, quand le vin fermente, il fait remonter les lies, c'est-à-dire ce mélange complexe où dorment les bactéries et tous les ferments nocifs dont nous parlerons plus loin.

Excès d'acidité. — L'excès d'acidité est toujours dû à des acides volatils, car, nous ne saurions assez le redire, le ferment mannitique ne peut pas vivre et pulluler dans un milieu qui renferme 6 gr. 50 par litre d'acides fixes, tels qu'ils existent dans un raisin convenablement mûri. Ces acides volatils sont multiples, mais le principal d'entre eux et le dominant dans le nombre est l'acide acétique, le producteur de ce défaut grave, que les Bordelais désignent, selon son degré, par les mots de sécheresse, ardeur, piqûre, acescence, aigreur.

Excès des ferments pathogènes. — Ici encore, nous disons excès, parce qu'il faut bien reconnaître que les ferments pathogènes existent toujours dans tous les vins nouveaux, même les mieux réussis, à côté de la levure normale. Dès que le raisin est à point et que les conditions climatériques sont bonnes, ils ne peuvent pas se développer dans le moût, et ils sont distancés et étouffés par la levure alcoolique dont l'évolution est rapide. Dans ces conditions, ils restent dans le marc de raisin ou passent vite dans les lies, dès l'arrivée des froids. Voilà pourquoi, après les soutirages de mars, le vin est limpide, et le microscope n'y en trouve guère ou même pas. Mais si le moût n'a pas l'acidité chimique voulue, si la température à la cuve s'élève trop, ils prennent le pas sur la levure normale, ils envahissent la masse vineuse et lui communiquent, par leur nombre et leur légèreté, un louche persistant. Avec eux, le sucre de raisin n'est plus, comme d'habitude, transformé simplement et rapidement en alcool éthylique, glycérine, acide succinique, etc., mais en alcools de formule plus condensée, en *mannite*, en acide lactique, acétique, propionique, etc., c'est-à-dire en un mélange qui n'est jamais insalubre, mais qui est toujours plus ou moins désagrable à nos sens et qui rend progressivement et fatalement le vin impropre à sa destination alimentaire. Avec ces ferments pathogènes, la transformation est lente, il est vrai, mais elle est essentiellement sournoise et insidieuse. Voilà pourquoi, instinctivement et par éducation séculaire, les bordelais sont les viniculteurs du monde qui tiennent le plus à la limpidité des vins. Ils estiment, à juste titre, qu'elle caractérise l'absence des ferments de mauvais aloi et que, sans elle, on ne peut voir clair dans l'avenir d'un vin.

En résumé, si la présence de la mannite dans un vin indique qu'à un moment donné, ce vin a subi une fermentation anormale, cette mannite ne peut constituer, à elle seule, un vice rédhibitoire, car un vin mannité peut être et rester un vin d'avenir. En vérité, ce qu'il y a lieu de redouter dans un vin mannité, c'est l'excès de sucre, l'excès d'acidité et le louche persistant après l'hiver.

Pour être encore plus explicite, qu'on nous permette de choisir, entre cent, deux exemples types 1895 de nos cahiers de laboratoire :

	VIN X	VIN Y
Alcool, degré.	10.60	10.20
Mannite, gram. p. lit.	6.00	5.50
Sucre total » »	1.50	35.00
Acidité totale » »	3.56	6.25
Acides volatils » »	0.40	3.20
Limpidité	Normale	Louche persistant
Microscope (Ferments pathogènes)	Très rares.	Surabondants.

De ces deux vins, le vin X n'est plus malade, et, malgré la mannite qu'il gardera à jamais, il est susceptible, par les soins classiques ordinaires (soutirages, collages, méchages, etc.), de faire un vin d'excellente garde. La pasteurisation peut assurer son avenir, mais elle n'est pas indispensable. C'est, à notre avis, un produit marchand.

Le vin Y a été et est encore franchement malade; en cet état, il n'est pas marchand. Les soins ordinaires sont incapables de le guérir. Non seulement il faudra le soutirer souvent à la bassine pour le priver des lies et l'aérer (l'oxygène de l'air ayant la propriété de tonifier la levure normale et d'anémier les ferments secondaires); mais il sera indispensable de le pasteuriser, pour détruire les ferments pathogènes, et, après la pasteurisation, il faudra l'ensemencer de levures pures cultivées, afin de faire disparaître l'excès du sucre. Ce vin pourra péniblement devenir marchand, et restera toujours défectueux et sans avenir.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Procédé rapide de dosage de l'arsenic. — MM. R. ENGEL et J. BERNARD (*Comptes rendus*, 17 février 1896, p. 390). — Ce procédé repose sur les principes suivants : 1° les composés oxygénés de l'arsenic, en solution dans HCl concentré, sont totalement réduits à l'état d'arsenic métalloïde par l'acide hypophosphoreux ; 2° l'iode en solution transforme l'arsenic métalloïde en acide arsénieux, avec formation de petites quantités seulement d'acide arsénique, tant que la liqueur reste acide; dans une liqueur rendue alcaline par les bicarbonates, la transformation en acide arsénique est totale.

La pratique du procédé est la suivante : La solution arsénicale alcaline, placée dans un vase tronc-conique, bouché à l'émeri, est concentrée à 20 ou 40 c.c. On lui ajoute trois fois son volume de HCl à 22° Baumé, puis un fort excès d'acide hypophosphoreux (4 à 10 c. c. d'une solution à 35° Baumé de cet acide, suivant la quantité présumée d'arsenic). L'arsenic se précipite à la température ordinaire, sous forme d'une poudre brune.

Au bout de douze heures, on chauffe légèrement au bain-marie; on ajoute au liquide son volume d'eau bouillie, dans le but de faciliter la filtration; on filtre en décantant d'abord le liquide clair ; on lave le vase et le précipité à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus acide. On place le filtre contenant le précipité dans le vase où s'est effectuée la précipitation, et on y ajoute progressivement, à l'aide d'une burette graduée, une solution décinormale d'iode. Les premières

quantités d'iode sont rapidement décolorées. Il est essentiel de ne pas ajouter d'eau dans cette phase de l'opération, afin que la solution d'iode reste assez concentrée pour réagir rapidement.

Lorsque, après une dernière addition, la liqueur reste colorée, on attend deux ou trois minutes, en remuant de temps en temps pour dissoudre les dernières traces d'arsenic adhérentes au filtre ou au vase. On ajoute alors environ 50 c.c. d'eau et 10 c.c. d'une solution saturée de bicarbonate de soude ou de potasse ; cette addition détermine la décoloration immédiate de la liqueur et des débris du filtre, par suite de la transformation de l'acide arsénieux en acide arsenique, sous l'influence de l'iode en présence des bicarbonates.

On achève le titrage par l'iode, en se servant de l'amidon comme indicateur, comme s'il s'agissait du titrage de l'acide arsénieux par l'iode. Chaque c. c. d'iode employé correspond à 0 gr. 0015 d'arsenic.

Les auteurs ont vérifié cette méthode en se servant d'une solution titrée d'acide arsénieux renfermant 0.05265 d'arsenic par 10 c.c. Deux dosages ont donné : 0.05268 et 0.05276.

1 c. c. de solution décinormale correspondant à 0.0015 d'arsenic, on peut apprécier 1/10e de milligramme.

Ce dosage peut s'effectuer en présence de tous les métaux des troisième, quatrième et cinquième groupes. X. R.

Dosage de l'arsenic. — M. A. GAUTIER (*Comptes rendus*, 24 février 1896, p. 426). — En réponse à la note de MM. Engel et Bernard, M. A. Gautier rappelle qu'il a publié, en 1875, un procédé de dosage de l'arsenic consistant dans la pesée de l'anneau arsenical obtenu par l'appareil de Marsh. Ce procédé permet de doser des quantités tout à fait minimes d'arsenic, par exemple moins de 1 milligr. Lorsqu'il s'agit de faibles quantités d'arsenic, on retrouve dans l'anneau la totalité du métalloïde introduit dans l'appareil de Marsh. M. Gautier ne pense pas que le procédé de MM. Engel et Bernard puisse atteindre la sensibilité de celui qu'il a indiqué, sensibilité qu'il est indispensable d'atteindre soit en toxicologie, soit dans l'industrie, quand il s'agit, par exemple, d'apprécier un procédé métallurgique ou la valeur d'un métal dans lequel les moindres traces d'arsenic modifient les propriétés physiques. X. R.

Dosage des sucres dans les sucs de fruits, sirops, liqueurs, confitures et miels. — M. S. DE RACZKOWSKI (*Monit. scientifique*, 1896, p. 19). — Le dosage des sucres dans

ces divers produits est basé sur les pouvoirs rotatoires et les pouvoirs réducteurs.

Pour les pouvoirs rotatoires, en se servant de solutions contenant moins de 14 pour 100 en volume de sucre, on peut admettre que la dilution n'a pas d'influence. La température n'influe pas sensiblement sur la rotation du saccharose et du glucose, mais il faut en tenir compte pour le lévulose et le sucre interverti.

Pour la lumière jaune, correspondant à la raie D, les valeurs des pouvoirs rotatoires, pour des solutions contenant moins de 14 pour 100 de sucre, sont:

Saccharose	$\alpha_D = + 66°5$
Glucose	$\alpha_D = + 53°$
Lévulose	$\alpha_D = - 101°,22 + 0.56\ t$
Sucre interverti	$\alpha_D = - 27°9 + 0.33\ t$

La proportion de cuivre réduit par un certain poids de sucre varie avec la nature de ce sucre, la concentration de la liqueur cuivrique et de la solution sucrée, la durée de l'ébullition.

Soxhlet, qui a déterminé les pouvoirs réducteurs de divers sucres, a trouvé que 10 c.c. de liqueur cuivrique sont réduits par :

0 gr. 024 de glucose,
0 gr. 026 de lévulose,
0 gr. 025 de sucre interverti.

Les sucres étant exprimés en sucre interverti, il faut multiplier ce chiffre par les coefficients 0.96 ou 1.04, suivant qu'on a affaire à du glucose ou à du levulose.

Calcul des mélanges de sucres.

La solution est convenablement diluée (moins de 14 pour 100 de sucre) et décolorée.

Désignons par :

D déviation saccharimétrique avant interversion.
T température du liquide ci-dessus.
D_1 déviation saccharimétrique après interversion.
T température du liquide ci-dessus.
SR sucre réducteur dosé à la liqueur de Fehling avant interversion, calculé pour 100 c. c. de solution et exprimé en sucre interverti.

Les corps à doser sont :

S. — Saccharose. G. — Glucose.
SI. — Sucre interverti. L. — Lévulose.

On a admis, ainsi que l'a fait l'auteur, que le liquide avait la même température avant et après interversion, ce qui est facile

à réaliser dans la pratique et ce qui simplifie beaucoup les calculs.

L'auteur a établi les formules à appliquer dans le cas des mélanges les plus divers qui peuvent se présenter ; puis il a simplifié les formules obtenues en calculant les coefficients variables avec les températures.

Les formules ainsi simplifiées sont les suivantes :

$$S = a\,(D - D_1)$$

$$\text{Cas du glucose libre : } \begin{cases} SI = c\,(b\,SR - d\,D - D_1) \\ G = 0.96\,(SR - SI) \end{cases}$$

$$\text{Cas du lévulose libre : } \begin{cases} SI = c'\,(b'\,SR + d\,D + D_1) \\ L = 1.04\,(SR - SI) \end{cases}$$

Dans le tableau I, se trouvent les coefficients applicables aux diverses températures observées lors des lectures polarimétriques.

Dans le tableau II, se trouve l'indication de la nature du mélange des sucres en présence desquels on se trouve, ce qui permet : 1° de savoir, d'après les diverses données optiques et le pouvoir réducteur, quelle est la composition qualitative du liquide sucré ; 2° d'indiquer de suite dans quel cas on se trouve et quelles sont les formules à appliquer.

Le tableau III donne les valeurs de trois nouveaux coefficients, qui permettent de contrôler les résultats et de se rendre compte s'il n'y a pas dans la liqueur d'autre substance optiquement active que les sucres recherchés ; car, dans ce cas, les formules ci-dessus ne seraient plus applicables.

Les formules de contrôle sont les suivantes, S, SI, G ou L étant calculés pour 100 c. c. de solution :

$$0.162\,D = S + SI\,i + G\,g$$

$$\text{et } 0.162\,D = S + SI\,i + L\,l$$

TABLEAU I

Valeur des coefficients aux différentes températures.

Température T	a	b	d	c	b'	c'	(— p
15	0.1189	6.4595	0.3620	0.1070	12.180	0.1075	4.68
16	0.1193	6.4350	0.3568	0.1080	12.054	0.1083	5.24
17	0.1198	6.4105	0.3516	0.1090	11.928	0.1091	5.80
18	0.1202	6.3860	0.3464	0.1100	11.802	0.1100	6.36
19	0.1207	6.3615	0.3412	0.1110	11.676	0.1108	6.92
20	0.1212	6.3370	0.3360	0.1120	11.550	0.1117	7.48
21	0.1216	6.3125	0.3308	0.1130	11.424	0.1126	8.04
22	0.1221	6.2880	0.3256	0.1140	11.298	0.1135	8.60
23	0.1226	6.2635	0.3204	0.1151	11.172	0.1143	9.16
24	0.1231	6.2390	0.3152	0.1162	11.046	0.1153	9.72
25	0.1236	6.2145	0.3100	0.1173	10.920	0.1162	10.28

TABLEAU II

Nature des sucres contenus dans une solution sucrée.

$SR \pm 0$	$D \pm D_1$	$D \pm 0$ (1)	$D_1 \pm 0$	$-(dD+D_1) < -pSR$	$\pm bSR$.	S	SI	G	»
					$= bSR$.	S	»	G	»
				$(dD+D_1) = -pSR$		S	SI	»	»
				$-(dD+D_1) > -pSR$	$\pm -b'SR$	S	SI	»	L
					$= -b'SR$	S	»	»	L
		$D=0$	$D_1 < 0$	$-D_1 > -pSR$		S	SI	G	»
				$+D_1 = -pSR$		S	SI	»	»
				$+D_1 < -pSR$	$\pm b'SR$	S	SI	»	L
					$= b'SR$	S	»	»	L
		$D < 0$	$D_1 = 0$	$-dD < -pSR$	$\pm bSR$	S	SI	G	»
					$= bSR$	S	»	G	»
	$D = D_1$	$D > 0$	$D_1 > 0$	$-D(1+d) < -pSR$	$\pm bSR$ . .	»	SI	G	»
					$= bSR$ . .	»	»	G	»
		$D < 0$	$D_1 < 0$	$+D(1+d) > -pSR$		»	SI	G	»
				$+D(1+d) = -pSR$		»	SI	»	»
				$+D(1+d) < -pSR$	$= bSR$ . .	»	SI	»	L
					$\pm b'SR$ . .	»	»	»	L
		$D=0$	$D_1 = 0$			»	SI	G	»
$SR=0$						S	»	»	»

TABLEAU III

Valeur des coefficients de contrôle aux diverses températures.

Coefficients	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
i	−0.3435	−0.3406	−0.3357	−0.3308	−0.3259	−0.3210	−0.3161	−0.3112	−0.3063	−0.3014	−0.2965
g	+ 0.8	+ 0.8	+ 0.8	+ 0.8	+ 0.8	+ 0..	+ 0.8	+ 0.8	+ 0.8	+ 0.8	+ 0.8
l	−1.3960	1.3876	1.3792	1.3708	1.3624	1.3540	1.3456	1.3372	1.3288	1.3204	1.3120

(1) ± signifie *différent de*.

Exemple d'application de ces formules. — Dosage des sucres dans un sirop de cassis. — Ce sirop, décoloré et dilué, a donné :
$D = + 100^\circ$, $t = 21^\circ$, $D_1 = - 74^\circ$, $T = 21^\circ$, $SR = 22.70$ p. 100

En consultant d'abord le tableau n° 1, on a les valeurs de d, — p et b à 21°. En se reportant au tableau n° 2, on voit que la solution renferme du saccharose, du sucre interverti et du glucose.

Les formules à appliquer sont donc :

$$S = a\,(D - D_1)$$
$$SI = c\,(b\,SR - d\,D - D_1)$$
$$G = 0.96\,(SR - SI)$$

Les coefficients a, c, b, d, pour 21° étant pris dans le tableau n° 1, on trouve :

$$S = 21.15,\ SI = 20.80 \text{ et } G = 1.82$$

Contrôle des résultats :

$$0.162\ D = S + SIi + Gg$$

Ce qui donne :

$$16.20 = 16.03$$

On peut donc considérer les chiffres comme exacts, et, de plus, le sirop ne renfermait pas d'autres substances actives que ces sucres.

Remarques au sujet de l'analyse pratique. — Quand le liquide est alcoolique, chasser l'alcool, puis ramener au volume primitif : — diluer les sirops au 1/5 et les miels et confitures au 1/10 ; — ne pas décolorer au noir animal, mais au sous-acétate, ou mieux, à l'acétate neutre de plomb ; — intervertir en ajoutant à la solution 1/10 de son volume HCl dilué de moitié, puis porter quinze minutes à 68 — 70°. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Sur la séparation du fer de la glucine. — MM. ATKINSON et E. F. SMITH (*Journ. Amer. Chem. Soc.* XVII, 1895, p. 688). — La méthode usuelle de séparation est basée sur la solubilité de la glucine dans le carbonate d'ammoniaque ; mais cette méthode ne donne pas toujours des résultats satisfaisants. Les auteurs en indiquent une autre, qui est basée sur l'action du nitroso-β-naphtol. Ils ont fait porter les expériences sur les solutions suivantes :

1° Une solution de nitroso-β-naphtol acétique à 50 pour 100.

2° Une solution ferrique contenant dans 10 c.c. 0.1278 de F^2O^3 ;

3° Une solution de chlorure de glucinium contenant dans 10 c.c. 0.1248 de Gl^2O^3.

Cette méthode de séparation est basée sur la complète précipitation du fer par le réactif nitrosé et les auteurs ont opéré de la façon suivante :

A 10 c. c. de la solution ferrique diluée à 200 c. c., on ajoute 25 c.c. de nitroso-β-naphtol en solution ; on attend vingt-quatre heures pour que la précipitation soit complète. Au bout de ce temps, le précipité ferrugineux est filtré, lavé avec de l'acide acétique à 50 p. 100 et ensuite à l'eau. Après dessiccation, le composé de nitroso-β-naphtol est traité par son poids d'acide oxalique pur et calciné dans une capsule de porcelaine tarée jusqu'à destruction complète du charbon.

Les résultats obtenus sont les suivants dans trois essais différents :

Oxyde de fer : 1° 0.1277 ; 2° 0.1283 ; 3° 0.1277.

La quantité d'oxyde de fer employée était égale à 0.1278.

10 c.c. de la solution de glucine, traités de la même manière, n'ont donné aucun précipité au bout de vingt-quatre heures.

Lorsque l'on opère également sur 10 c c. de solution ferrique mélangés avec la solution de glucine, le poids du fer précipité est de :

Oxyde de fer : 1° 0.1277 ; 2° 0.1275 ; 3° 0.1277.
au lieu de 0.1278 d'oxyde de fer employé.

Il est démontré aussi que les sels d'urane ne sont pas précipités par le réactif. Ne sont pas précipités aussi les sels de cérium, le nitrate double de lanthane et d'ammoniaque, le nitrate de prasiodidgine, les nitrate de néodidyme, de terbium, d'erbium ou les molybdate et tungstate de soude.

Avec le chlorure de zirconium, on obtient un précipité orange, et avec le nitrate de cérium ammoniacal, on obtient un précipité floconneux écarlate, mais, dans ce cas, la précipitation est très incomplète. H. C.

Dosage du manganèse et du zinc par l'électrolyse. — M. C. ENGELS (*Berichte*, 1895, p. 3182). — *Manganèse.* — Le procédé repose sur la formation d'un sel d'oxyde de chrome, par le mélange d'une solution de sulfate de manganèse avec une solution d'acétate d'ammoniaque et d'alun de chrome. Il permet de séparer complètement et quantitativement, en une heure un quart, jusqu'à 0 gr. 7 de MnO^2.

Le sel de manganèse, dissous dans 50 c. c. d'eau et placé dans une capsule soigneusement nettoyée, est additionné de 10 gr. d'acétate d'ammoniaque et de 1 gr. 5 à 2 gr. d'alun de chrome ; on étend à 150 c.c., on chauffe à 80 degrés et on précipite avec un courant ND_{100} = 0.6 à 1 Amp.

On doit employer plus ou moins d'acétate d'ammoniaque et

d'alun de chrome, selon que le manganèse est en quantité plus ou moins grande que 0.20 à 0.25. Après la précipitation, on lave à plusieurs reprises à l'eau et à l'alcool ; on dessèche et on porte au rouge vif, ce qui transforme l'oxyde en Mn^2O^3. Ce résultat est atteint lorsque la coloration est brun uniforme. Après la calcination, on lave encore plusieurs fois avec de l'eau froide et de l'alcool ; on dessèche la capsule et on la porte encore un instant dans la flamme du chalumeau ; on pèse après refroidissement. Comme le poids de la capsule subit une perte d'environ 1 milligr. après chaque opération, il faut tenir compte de cette variation dans le calcul de l'oxyde.

Le manganèse doit être à l'état de sulfate ; le chlorure se prête mal à la séparation de l'oxyde. L'oxyde de chrome agit comme réducteur ; il empêche la séparation de AzO^3H au pôle positif.

Zinc. — A la solution du sel de zinc, on mélange 0 gr. 3 à 0 gr. 5 de sulfate d'hydroxylamine, puis on ajoute de l'acétate d'ammoniaque (2 gr.) et de l'acide tartrique (2 gr.), qui facilitent la précipitation et la rendent plus rapide ; on amène à 150 c. c. : on chauffe à 60-70 degrés et on électrolyse à cette température avec un courant $ND_{100} = 0.9$ à 1 Amp., qui provoque la séparation d'environ 1 gr. de sel de zinc en trois heures. Il est bon de recouvrir la capsule d'une plaque de verre s'appliquant bien sur les bords, afin d'éviter l'évaporation. C. F.

Sur la méthode de Jacobson et Brünn pour l'élimination, par l'iode, de l'arsenic contenu dans l'hydrogène sulfuré. — M. SKRAUP (*Zeits. Osterr. Apothek. Ver.*, 1896, 34-72). — La méthode de Jacobson et Brünn repose sur ce fait que l'hydrogène arsénié et l'iode sec réagissent déjà à la température ordinaire en donnant du triiodure d'arsenic :

$$AsH^3 + 3I^2 = AsI^3 + 3HI$$

Les essais de contrôle de Skraup ont montré que, dans les recherches légales, l'hydrogène sulfuré, qui est purifié par la méthode de Jacobson-Brünn, peut être utilisé sans inconvénients, à condition de ne pas l'employer en quantité trop grande. 10 gr. d'H^2S qui, dans le plus grand nombre des cas, sont amplement suffisants, sont pratiquement purifiés, car l'appareil de Marsh n'y décèle plus d'arsenic. C. F.

Recherche et dosage des sucres. — M. S. OST (*Rundschau*, janv. 1896). — On prépare le réactif suivant : dissoudre dans un litre d'eau 17 gr. 5 de sulfate de cuivre crist., 250 gr. de carbonate de potasse pur et 100 gr. de bicarbonate de potasse

pur. Si la solution ainsi obtenue n'est pas tout à fait claire, on la filtre soit sur du papier, soit sur de l'amiante.

Pour faire l'essai, on porte à l'ébullition rapide, dans une fiole d'Erlenmayer, 100 c. c. de la solution ci-dessus, additionnée de 50 c. c. de la solution sucrée étendue; on fait bouillir pendant dix minutes; on refroidit rapidement et on filtre sur l'amiante et à la trompe. On lave une seule fois avec un peu de la solution de carbonate potassique, ensuite avec de l'eau chaude et finalement avec de l'alcool. On dessèche bien, on calcine et on opère la réduction dans un courant d'hydrogène exempt d'arsenic. La proportion de cuivre réduite par les différents sucres est la suivante, d'après les déterminations de l'auteur :

Cuivre	Dextrose	Lévulose	Sucre inverti	Maltose
435	152.3	145.9	147.5	263.7
400	134.9	128.7	131.6	235.6
300	93.8	87.5	90.9	170.3
200	60.7	57.0	59.0	112.9
100	30.7	29.0	30.0	57.9

B. M.

Recherche de la dulcine dans les boissons. — M. A. JORISSEN (*Journ. de Pharmacie de Liège*, février 1896, p. 33). — On sait que la dulcine ou sucrol (paraphénétol carbamide) possède un pouvoir sucrant remarquable. On l'a utilisée, concurremment avec la saccharine, pour édulcorer les produits alimentaires.

Pour rechercher la dulcine, on emploie de préférence le procédé de Morpurgo : on additionne le liquide à examiner du 20° de son poids de carbonate de plomb et on évapore le tout à consistance sirupeuse. On reprend par l'alcool; on distille le dissolvant et on traite le résidu par l'éther, qui abandonne la dulcine par évaporation. Cette substance se caractérise par sa saveur sucrée, son point de fusion, sa faible solubilité dans l'eau froide et enfin par la réaction suivante : on chauffe la dulcine avec SO^4H^2 concentré et du phénol, jusqu'à coloration brune. On verse le produit de la réaction dans l'eau et on verse doucement dans le liquide de l'ammoniaque ou de la soude caustique ; à la zone de contact, il se manifeste une coloration bleue ou violette.

M. Jorissen emploie le réactif suivant pour la recherche de la dulcine :

On précipite de l'oxyde de mercure jaune, de façon à obtenir 1 à 2 gr. d'oxyde, qu'on lave, puis qu'on dissout dans AzO^3H dilué. On ajoute de l'eau, puis NaOH jusqu'à ce que le précipité qui se forme ne se dissolve plus que difficilement ou même jusqu'à ce qu'il persiste un faible précipité. On dilue alors de ma-

nière à obtenir environ 15 c.c. de solution, qu'on laisse déposer, puis on décante. Le réactif est, en somme, une solution de nitrate mercurique, sans aucun excès d'acide azotique.

Pour obtenir la réaction, on met la dulcine en suspension dans 5 c. c. d'eau distillée ; on introduit le tout dans un tube à essai, et on ajoute 2 à 4 gouttes de la solution mercurique ci-dessus.

On plonge le tube dans l'eau bouillante pendant cinq à dix minunutes. Au bout de ce temps, le liquide a pris une teinte violacée plus ou moins marquée. On fait alors tomber immédiatement dans le tube à réaction une petite quantité d'oxyde de plomb, et on obtient un liquide présentant une magnifique coloration violette.

La réaction est visible avec un milligr. de dulcine.

Le benzophénol, l'urée, le sucre et la saccharine ne donnent pas cette réaction.

En traitant un litre de bière pure par le procédé de Morpurgo, le résidu abandonné par l'évaporation de l'éther ne donne pas non plus la réaction ci-dessus.

Celle-ci est donc bien caractéristique de la dulcine et permet de rechercher cette substance dans les boissons. X. R.

Sur le dosage de l'azote dans les guanos du Pérou. — De HEIBER (*Landw. Versuchsstat*, 1895, 46, p. 407). — Comme, d'après les indications de E. Haselhoff, la méthode de Jodlbaur pour le dosage de l'azote dans les guanos du Pérou conduit à des résultats trop faibles, l'auteur se voit obligé d'examiner diverses sortes de guanos du Pérou, d'origine véritable, pour déterminer si les résultats sont plus élevés par l'emploi du procédé de lavage et dosage de l'azote sur le résidu insoluble, indiqué par Haselhoff, que lorsqu'on emploie la méthode de Jodlbaur. Les analyses que l'auteur a communiquées ont, au contraire de celles publiées par Haselhoff, donné un résultat plus élevé avec la méthode de Jodlbaur qu'avec la méthode de lavage.

Ceci montre clairement que la guanine, l'acide urique et autres matières azotées analogues contenues dans les guanos ne sont pas décomposés par la lessive de soude étendue. Les analyses que Haselhoff a communiquées offrent le résultat surprenant que les guanos du Pérou doivent contenir jusqu'à 3.20 pour 100 d'azote sous forme de nitrate, tandis que, d'après les hypothèses admises jusqu'à présent et d'après l'expérience, cette teneur ne doit pas excéder 1 pour 100. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Les nouveautés chimiques, par M. C. Poulenc. 1 volume de 136 pages (J.-B. Baillière et Poulenc, éditeurs). *Prix : 2 fr.* 50. —

M. Poulenc s'est proposé de faire, dans cet ouvrage, la revue des principaux appareils publiés en 1895 dans les divers journaux scientifiques français ou étrangers et qui sont de nature à intéresser les chimistes. L'auteur se propose de publier, à la fin de chaque année, un travail analogue. Il trouvera certainement bon accueil, car, dans ce premier volume, illustré de 62 figures, les chimistes trouveront des dispositifs d'appareils qui leur faciliteront souvent leurs recherches.

L'ouvrage est divisé de la manière suivante :

Chapitre I[er]. Appareils ou méthodes ayant un caractère général, mesure de températures, appareils de distillation, etc. — Chapitre II. Appareils divers de laboratoire : quelques-uns fort curieux.—Chapitre III. Appareils appliqués à l'analyse chimique.— Chapitre IV. Appareils d'électricité, et Chapitre V. Appareils pour la bactériologie. X. R.

Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour 1896. 1 volume in-8° de 490 pages (Gauthier-Villars, éditeurs). *Prix* : 2 *francs*. — Cet Annuaire, publié tous les ans depuis 1872, contient le résumé des travaux de l'Observatoire durant l'année 1894. On trouvera principalement, dans le volume actuel, les documents relatifs à l'analyse de l'air et de l'eau, par M. Albert Lévy et le 17[e] mémoire de M. le D[r] Miquel sur les poussières organisées de l'air et des eaux. Ce mémoire se termine par un travail fort intéressant sur la résistance des spores des bactéries aux températures humides égales et supérieures à 100 degrés.

En outre de ces travaux, l'Annuaire renferme, comme tous les ans, de nombreux documents météorologiques et chimiques. X. R.

Elementos de quimica general, par M. R. Soraluce y Bolta, professeur agréé au Lycée de Saint-Sébastien. — Dans cet intéressant ouvrage, l'auteur expose, d'une façon très nette, les théories de la chimie moderne. Le travail est divisé en huit chapitres, dans lesquels sont traités successivement : les actions générales, les lois des combinaisons, la théorie atomique, le dualisme, l'unitarisme, les équations chimiques, la nomenclature, etc. En terminant, l'auteur donne la description d'un laboratoire.

Ce travail rendra des services aux élèves de chimie des lycées.

V. L.

Manuel d'hydrologie, par M. le D[r] Em. Fleury. 1 vol. de 295 pages (Frisch, éditeur). *Prix* : 5 *francs*. La première partie de ce livre est consacrée à l'hydrologie générale. L'auteur donne d'abord des notions de géologie dans ses rapports avec l'hydrologie. Vient ensuite l'étude de l'eau au point de vue de ses propriétés physiques et chimiques.

L'hydrologie spéciale — deuxième partie du volume — comprend l'étude des eaux potables et des eaux minérales. Dans la première partie, M. le D[r] Fleury expose les méthodes d'analyse d'une eau potable au point de vue chimique, microscopique et microbiologique ; puis il étudie les divers procédés de filtration et de purification des eaux.

Le chapitre des eaux minérales comprend l'énumération, la classification et la composition des principales sources et des indications sur le dosage des éléments qui en sont les agents thérapeutiques essentiels.

En résumé, dans ce volume sont résumées, sous une forme claire, les connaissances relatives à l'hydrologie susceptibles d'intéresser, non seulement les élèves, mais aussi les chimistes et les pharmaciens.

X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Concours de la Société Industrielle d'Amiens pour 1895-96.

La Société accorde une médaille d'or :

1° Pour un appareil propre à l'épuration des eaux servant à l'alimentation des chaudières à vapeur ;

2° Pour un mémoire fournissant un procédé pratique d'enrichissement et d'utilisation des phosphates pauvres et des craies phosphatées ;

3° Pour un mémoire sur l'utilisation industrielle de la tourbe (par exemple, la compression) ;

4° Pour une amélioration, au point de vue hygiénique, des eaux destinées à l'alimentation ;

5° Pour une amélioration importante dans le blanchiment de la laine ou de la soie ; traitement à l'eau oxygénée ou par l'électricité ;

6° Au meilleur mémoire sur le blanchiment du chanvre et des jutes ;

7° Pour une composition chimique qui s'appliquerait, au moyen de caractères d'imprimerie, sur les chefs des pièces de tissus de laine ou de coton, et qui serait encore apparente après les opérations de dégraissage et de teinture.

De plus, la Société accorde une médaille d'or, pouvant atteindre la valeur de 200 francs, à tout mémoire qui lui paraîtra mériter le prix, pourvu qu'il rentre dans les études des divers comités de la Société.

Les mémoires ne devront pas être signés, mais accompagnés d'un billet cacheté. Ils seront envoyés au président de la Société Industrielle, 29, rue de Noyon, à Amiens, avant le 30 avril 1896.

Nous avons le plaisir d'apprendre que M. Schlumberger vient d'obtenir de la Société Industrielle de Mulhouse une médaille d'argent au concours des prix de 1895, pour son encre à marquer le linge.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

On demande un chimiste métallurgiste possédant la pratique des essais d'or et d'argent et muni de bonnes références. S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Le Gérant : C. CRINON.

6936. — Paris, Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage de l'albumine dans l'urine;

Par M. G. Mercier.

Il est maintenant à peu près universellement admis que le dosage de l'albumine par coagulation par la chaleur et la pesée est le seul procédé qui donne des résultats précis et satisfaisants ; mais, pour qu'il fournisse des chiffres comparables, il est indispensable d'opérer toujours dans des conditions identiques ou au moins très voisines. Or, une de ces conditions est le volume du coagulum albumineux, qui doit toujours être le même pour être lavé de la même manière et toujours aussi complètement.

Nous avons observé que, pour avoir des résultats constants, il ne faut jamais avoir à peser plus de 100 à 150 milligr. d'albumine sèche; il résulte, par conséquent, de cette observation que le volume de liquide à employer est sous la dépendance de la teneur en albumine qu'aura démontrée préalablement un essai approximatif ; l'expérience permet, du reste, de faire cette approximation avec une assez grande exactitude.

Pour que la coagulation s'effectue toujours dans les mêmes conditions, il deviendra donc nécessaire d'employer, pour les urines riches en albumine, une quantité de liquide primitif très minime, soit 10 cc. (ou même quelquefois moins), et de compléter le volume total à environ 50 cc. par l'eau distillée. Mais là, un obstacle sérieux se présente : nous avons remarqué souvent, en effet, qu'un liquide primitivement riche en albumine, dilué dans des proportions convenables pour pouvoir effectuer le dosage de l'albumine, se coagulait mal par la chaleur, et laissait échapper dans le liquide filtré une notable quantité d'albumine, décelable par tous les réactifs de ce corps. Si, au contraire, on effectuait la coagulation sur la même urine, mais *sans dilution préalable*, on obtenait un magma beaucoup trop volumineux pour pouvoir être lavé suffisamment, mais la coagulation était complète, et le filtratum obtenu était entièrement débarrassé de toute trace d'albumine.

Nous avons cherché longtemps la cause de ce phénomène, et, après d'assez longs tâtonnements, nous avons trouvé une explication que nous croyons être la bonne, car, en même temps, elle nous permet de tourner la difficulté et d'avoir une opération marchant régulièrement.

Nous lisons, en effet, dans le *Répertoire de pharmacie* (février 1890, p. 64), un travail de M. E. Harnack, dont nous rappelons les passages qui nous intéressent actuellement : « Le pro-

« duit obtenu *ne se coagule pas par la chaleur* (dit-il, en parlant « de l'albumine pure, *exempte de sels*); on peut le dessécher à « 100 degrés, le reprendre par l'eau et porter la liqueur à l'é- « bullition, sans apercevoir trace de coagulum.

« L'alcool, l'éther, le phénol, le tannin, précipitants habituels « de l'albumine ordinaire, restent aussi sans action ; il n'en est « pas de même des acides et des sels minéraux, qui coagulent « toujours.

« Débarrassé de la presque totalité des matières inorganiques « qu'elle renferme naturellement, l'albumine *perd donc la plus* « *caractéristique de ses propriétés;* mais elle la retrouve rapi- « dement au contact d'un sel neutre, etc. », et plus loin ;

« Il faut en conclure que les classifications actuelles des ma- « tières protéiques sont artificielles, puisqu'un sel minéral suffit « pour changer des réactions regardées comme spécifiques. »

C'est aussi notre avis depuis longtemps, et nous admettons difficilement le grand nombre d'espèces différentes d'albumines qu'on a voulu voir d'après quelques réactions différentielles, alors qu'on voit d'aussi grandes différences *pour les mêmes corps,* selon les conditions de milieu, de concentration, d'acidité, etc.

Quoi qu'il en soit, pour en revenir au côté analytique pratique qui nous intéresse, la cause du phénomène mentionné plus haut est la dilution des sels de l'urine par addition d'eau distillée à l'urine primitive, et le remède à apporter est l'addition au mélange d'une certaine quantité de chlorure de sodium (environ 1 gr.).

En opérant de la sorte, la coagulation par la chaleur est complète, et le liquide filtré ne contient plus la plus petite quantité d'albumine ; mais il faut pousser les lavages à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que, au moyen du nitrate d'argent, on ne constate plus trace de chlorures dans le liquide filtré. C'est alors seulement qu'on lave à l'alcool pur, et qu'on porte à l'étuve le filtre essoré.

Ces cas sont assez rares, il est vrai, et la particularité que nous venons d'indiquer ne se présente qu'avec des urines très chargées d'albumine; mais il suffit que le fait arrive quelquefois pour rendre fort perplexes des opérateurs non prévenus. Aussi, nous avons cru utile de faire connaître à nos collègues cette anomalie et en même temps le moyen d'y remédier.

Dosage de l'alcool dans le vin par les ébullioscopes et la distillation.

Par M. J. SINIBALDI.

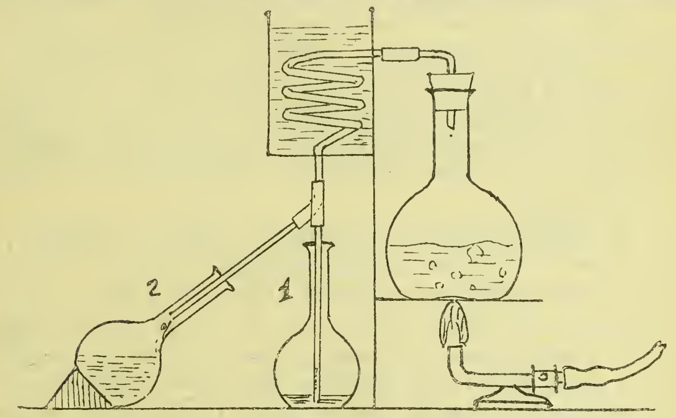
Le négoce des boissons fermentées et, plus spécialement, le commerce des vins se rendent compte du titre alcoolique (base

des transactions commerciales pour les vins courants) de ces liquides au moyen d'instruments pratiques : les ébullioscopes.

Nous n'entrerons pas dans la description détaillée de ces instruments ; ils consistent tous en un thermomètre très sensible, construit de façon que sa tige, de 0m25 de longueur environ, indique les températures entre 95 et 100 degrés centigrades, degrés qui correspondent aux températures d'ébullition initiales de mélanges d'eau et d'alcool, depuis le point d'ébullition de l'eau pure, jusqu'au mélange de 25 pour 100 d'alcool en volume (25° de l'alcoomètre de Gay-Lussac). Une réglette métallique, mobile à volonté, ajustée latéralement et contre le thermomètre, fait connaître, par sa graduation de degrés en degrés, subdivisés en 1/2, 1/4 et même 1/10e de degré, suivant les instruments, le titre alcoolique d'un liquide de 0 à 25°.

Une chaudière de faible capacité, 80 cc. environ, destinée au liquide à examiner, où plonge l'ampoule du thermomètre, un réfrigérant *ad hoc*, pour condenser les vapeurs alcooliques et maintenir fixe le point d'ébullition, constituent l'appareil.

Le réglage de ces instruments se fait en fixant la graduation 0 de l'échelle vis-à-vis de l'extrémité mercurielle du thermomètre,



devenue fixe au moment de la température d'ébullition de l'eau. Pour cette détermination, on ne met dans la chaudière que l'eau suffisante pour que l'ampoule du thermomètre baigne dans la vapeur. Cette température d'ébullition étant variable avec la pression atmosphérique (par suite avec l'altitude), il est donc nécessaire d'établir le 0 de ces instruments journellement.

Bien réglés, ces appareils donnent le degré alcoolique des boissons, ne dépassant pas 25 gr. d'extrait sec par litre, à 0°1, 0°2 en plus des résultats obtenus par une distillation bien conduite ; au-dessous de 20 gr. d'extrait sec, il est rare que les résultats ne soient pas concordants avec ces derniers.

Pour obtenir, par la distillation, des résultats toujours identiques en opérant sur des liquides dont l'acidité est préalablement saturée exactement par un alcali (soude ou potasse) et en quantité suffisante, 200 à 300 cc., afin de pouvoir se servir des alcoomètres contrôlés (1), j'estime qu'il est nécessaire de mettre de l'eau pure en quantité suffisante dans le ballon destiné à recueillir le liquide de la distillation (je distille les 3/4 du liquide) pour y faire plonger l'extrémité du serpentin, prolongée au moyen d'un tube ajusté par un caoutchouc à ce dernier.

En commençant la distillation, une absorption partielle se produit, l'équilibre s'établit bientôt entre la pression extérieure et celle du ballon où s'opère la distillation ; les premières vapeurs, saturées d'alcool, bien qu'en partie condensées, sont ainsi complètement recueillies.

Vers la fin de l'opération, il faut avoir la précaution de continuer à distiller sans faire plonger le tube de verre dans le liquide, afin d'éviter une absorption complète, qui se produirait en éteignant le brûleur.

Ce mode d'opérer remplace les linges ou le papier à filtrer mouillés, dont on est obligé d'entourer le ballon où se condensent les vapeurs, afin d'éviter les déperditions d'alcool, surtout en été et au début de l'opération, lorsque l'eau de réfrigération atteint souvent jusqu'à 20 degrés de température. On observe alors des différences atteignant jusqu'à 0°3 et même 0°4 degrés alcooliques en moins que le titre réel, en opérant, bien entendu, scrupuleusement comme il est décrit dans les ouvrages traitant de cette question.

En se plaçant dans les conditions ci-dessus indiquées, on observe que les résultats fournis comparativement par les ébullioscopes et la distillation, les liquides ayant de 20 à 25 gr. d'extrait sec, sont très rapprochés. L'écart est, en général, de 0°1 en plus pour les ébullioscopes, rarement de 2 et 3 dixièmes, et le plus souvent égaux pour les liquides d'un extrait inférieur à 20 gr.

Il est facile de se rendre compte qu'en négligeant les précautions indiquées, ces écarts peuvent atteindre, suivant les cas, 1/2 degré et même 0°7 en moins par distillation.

Si l'on considère, en outre, qu'il est rare d'avoir des alcoomètres irréprochables, nous voyons qu'il est logique que les ébullioscopes aient remplacé dans le commerce les appareils distillatoires sujets à tant de précautions.

Les ébullioscopes ont l'avantage, sur ces derniers, de fournir les résultats rapidement, toujours identiques, quelle que soit la tem-

(1) Il est nécessaire de vérifier ces instruments qui, très souvent, diffèrent entre eux de 0.2 à 0.3 dixièmes en plus ou en moins ; sans cette précaution, la comparaison entre les ébullioscopes et la distillation devient illusoire.

pérature ambiante. Ces instruments diffèrent rarement entre eux de 0°1 à 0°2 dixièmes.

Essai des teintures alcooliques du Codex;

Par Jules JEAN.

La IXe section du Comité d'organisation du Congrès international de chimie appliquée, qui doit avoir lieu en juillet 1896, a mentionné, parmi les questions à discuter, l'essai des teintures alcooliques officinales.

MM. Domergue, d'une part, et Mercier, d'autre part, ont fait d'excellentes recherches sur ce sujet; mais la section estime que celles-ci devraient porter sur plusieurs échantillons d'un même produit, de manière à présenter, soit pour la totalité, soit pour une grande partie au moins des teintures inscrites au Codex, des données minima et maxima, permettant d'apprécier la valeur loyale marchande et la valeur thérapeutique des produits que fournit le commerce ou que prépare le pharmacien.

Les déterminations qui peuvent donner des renseignements sur la valeur des teintures alcooliques sont : la densité, le poids d'extrait sec et la quantité d'alcaloïdes ou de principes actifs contenus dans un litre de teinture.

Nous reproduisons, dans le tableau ci-dessous, les résultats que nous avons obtenus en opérant sur des teintures préparées dans différentes maisons de droguerie, espérant que ces données pourront être utilisés par M. Domergue, qui a été nommé rapporteur de cette question :

Noms des teintures.	Densité à 15°	Extr. sec à 100° par litre Gr.	Alcaloïdes et princ. actifs.	Quantum des principes actifs par litre. Gr.
Teinture de feuilles d'aconit.	928	20.3	Aconitine	0.150
Racines d'aconit. .	930	36.94	Aconitine	0.170
Fleurs d'arnica. .	930	37.3	Arnicine	0.160 { huile essentielle 2.08; résine . . . . 35.52; tannin . . . . 2.50 }
Belladone.	930	33.9	Atropine	0.011
Benjoin		122.21		
Badiane	880	21.7	Acides astringents	3.32
Cantharides. . . .	864	12.8	Cantharidine	0.493
Coca du Pérou . .	932	54.62	Cocaïne	0.392
Coca verte. . . .	930	32	Cocaïne	0.340
1. . .	9295	32.8	Cocaïne	0.374
2. . . .	932	50.2	Cocaïne	0.416
3. . . .	930	46.25	Cocaïne	0.212
Semences de colchiques 1. . . .	920	16.9	Colchicine	0.580
— 2. . . .	9205	18.4	Colchicine	0.652

Noms des teintures.	Densité à 15°	Extr. sec à 100° par litre.	Alcaloïdes et princ. actifs.	Quantum des principes actifs par litre.		
		Gr.		Gr.		
Bulbes de colchiques	922	28.9	Colchicine	0.062		
Cochenille		17.8	Acides astringents	4.20		
Cachou		62.1	Ac. cachoutannique	8.0		
Colombo	919	12.1	Colombine	0.66		
Digitale.	930	44.5	Digitine, Digitaline, Digitaléine	0.590		
Gayac		18.8	Acides astringents	2.1		
Gentiane	930	39.6	Gentiopicrin	2.6		
Jusquiame	922	23.7	Hyoscyamine, Hyoscine	0.165		
Jalap.		24.6				
Aloès.		107.6	Acides astringents	8.13		
Ciguë.		30.5	Cicutine	0.923		
Coloquinte		28.1				
Quassia amara. . .	920	8	Quassine	0.262		
— . . .			Acides astringents	0.4		
Chanvre indien. .		21.9				
Quinquina.	932	39.7	Alcaloïdes totaux	6.5		
Hellébore.		16.34				
Ipécacuanha . . .		25.7				
Kola 1.	922	21.6	Caféine et théobromine	3.270	Kolanine	2.93
— 2.	922	22.3	—	4.50	—	2.30
— 3.	921	20.7	—	4.04	—	2.58
— 4.	9235	23.87	—	1.62	—	0.932
— 5.	922	22.4	—	2.97	—	1.92

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage volumétrique d'un mélange de chlorures, d'hypochlorites et de chlorates. — M. AD. CARNOT (*Comptes rendus*, 24 février 1896, p. 449). — Ces mélanges se présentent dans les produits de l'action du chlore sur les hydrates alcalins ou alcalino-terreux. Le chlorure de chaux contient un peu de chlorate, même lorsqu'il a été préparé récemment et avec soin, et la proportion de ce sel augmente avec le temps, surtout quand le chlorure décolorant a été fabriqué avec de la chaux en partie carbonatée.

Il se produit un mélange des mêmes sels dans l'électrolyse des solutions de chlorure de sodium.

Le dosage des trois corps s'effectue sur une seule et même prise d'essai de la solution saline : 1° on détermine d'abord l'hypochlorite par l'arsénite de sodium, qui ne réduit pas le chlorate en liqueur neutre ou alcaline ; 2° on acidifie par SO^4H^2 ; on verse une quantité mesurée de sulfate ferreux, dont on déter-

mine l'excès par le permanganate ; on en déduit la proportion de chlorate ; 3° enfin, on dose le chlore total provenant du chlorure et de la réduction des hypochlorites et chlorates par l'azotate d'argent et le sulfocyanure d'ammonium.

Voici quelques détails sur le mode opératoire :

La solution à titrer (solution de chlorure de sodium électrolysée ou liquide provenant du lessivage du chlorure décolorant) est placée dans un verre à essai. On y verse la solution titrée d'arsénite contenue dans une burette graduée. Pour fixer le moment où l'hypochlorite est réduit, on fait de temps en temps, sur une soucoupe de porcelaine, un essai à la touche, au moyen d'une solution d'iodure de potassium et d'amidon. (Délayer à froid 3 gr. d'amidon, faire bouillir, ajouter 1 gr. de carbonate de soude et 1 gr. d'iodure et faire 500 cc.) Tant qu'il y a de l'hypochlorite non réduit, on observe la coloration bleue. Dès que le mélange cesse de se colorer, on lit le volume d'arsénite employé, et on en déduit la quantité d'hypochlorite et du chlore correspondant.

On acidifie légèrement par SO^4H^2 la liqueur qui ne renferme plus que chlorates et chlorures, et on y ajoute une quantité déterminée de sulfate ferroso-ammonique, égale à au moins vingt fois la quantité de chlorate présumée. On chauffe jusque vers 100 degrés, puis, avec un entonnoir à robinet, on fait tomber goutte à goutte une solution de 5 cc. SO^4H^2 et 15 cc. d'eau. On bouche la fiole pour éviter le contact de l'air ; on laisse un peu refroidir, puis on titre l'excès du sel ferreux au moyen du permanganate. On connaît ainsi la quantité de sel ferreux qui a servi à la réduction du chlorate, et, par suite, on peut calculer la teneur de ce dernier, la formule de réaction étant :

$$NaClO^3 + 6FeO = NaCl + 3Fe^2O^3.$$

Pour doser ensuite le chlore, on fait d'abord disparaître la teinte rose du permanganate en ajoutant un peu de sulfate ferreux, puis on verse une quantité mesurée de nitrate d'argent titré, et on en dose l'excès au moyen d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium. Le sel ferrique formé pendant le dosage des chlorates sert d'indicateur, en produisant le sulfocyanure de fer rouge lorsqu'il y a excès de sulfocyanure.

L'auteur a vérifié la méthode sur des mélanges connus des trois sels, et il a toujours obtenu des résultats très exacts.

X. R.

Analyse d'un mélange de chlorures, de chlorates et de perchlorates. — M. Ad. CARNOT (*Comptes Rendus*, 24 février 1896, p. 452). — Un tel mélange existe dans les produits de calcination des chlorates, qui renferment des perchlorates, alors

que les produits formés à froid ou par voie humide, tels que les chlorures décolorants, n'en renferment jamais.

M. Carnot s'est d'abord assuré que les perchlorates n'étaient pas réduits par les agents de voie humide (sulfate ferreux, acide sulfureux, zinc en présence d'acide), tandis que les chlorates sont réduits.

On peut donc doser d'abord les chlorures et chlorates par l'une des deux méthodes suivantes :

A. — On prend 2 parties égales de la dissolution. Dans l'une, on dose volumétriquement les chlorures par le nitrate d'argent et le sulfocyanure d'ammonium. Dans l'autre, on réduit les chlorates à l'état de chlorures au moyen du sulfate ferreux (voir le travail précédent) et on dose ensuite le chlore total.

B.—On fait les deux dosages successivement dans la même solution. On dose, d'abord, les chlorures au moyen du nitrate d'argent, en se servant comme indicateur d'arséniate de soude ajouté en petite quantité (le chromate aurait l'inconvénient d'agir sur le réducteur ajouté dans la suite). Pour déterminer le chlorate, on ajoute ensuite SO^4H^2 et du sulfate ferreux en quantité connue (voir le travail précédent).

Pour doser le perchlorate, il faut opérer par voix sèche sur une partie de l'échantillon.

On mélange la poudre saline à analyser avec 4 ou 5 fois son poids de sable quartzeux pur, assez fin, bien lavé et séché. On introduit le mélange au fond d'un creuset de platine, et l'on verse par-dessus une quantité de sable suffisante pour occuper dans le creuset une hauteur de 1 à 2 cm. On chauffe sur le bec Bunsen pendant vingt à trente minutes, de façon que le fond seul du creuset soit porté au rouge. Le chlorate et le perchlorate se réduisent ainsi complètement, et, s'il se volatilise du chlorure, il se condense aussitôt en pénétrant dans la couche moins chaude et perméable du sable, dont la base se trouve parfois agglutinée sur une assez grande épaisseur.

On reprend par l'eau ; on filtre ; on lave, et, dans la solution, on dose le chlore au moyen du nitrate d'argent titré, en présence de chromate ou d'arséniate alcalin.

On obtient ainsi le chlore total. En retranchant le chlore des chlorures et celui des chlorates, on a la proportion de perchlorates. X. R.

Des chlorures d'or employés en photographie. — M. A. RUFFIN (*Nord-Photographe*, septembre 1895) (1). — L'auteur a examiné un grand nombre de chlorures d'or destinés aux

(1) Ce travail a été publié partiellement dans la *Revue de Chimie Analytique* de mai 1895; il a été complété dans le *Nord-Photographe* de septembre 1895.

virage des épreuves photographiques. Il a dosé l'or par précipitation et pesée de l'or métallique et a constaté que ce produit présentait de grandes irrégularités de composition, ainsi que le montrent les tableaux donnés ci-dessous.

Le chlorhydrate de chlorure d'or, en cristaux jaunes, obtenu par la concentration et la cristallisation de la solution d'or dans l'eau régale, présente la formule $AuCl^3$, HCl, 3 Aq et renferme 50 pour 100 d'or métallique.

Quand on chauffe ce produit avec précaution, on obtient le chlorure d'or $AuCl^3$, renfermant 64.9 pour 100 d'or et qui se présente sous forme d'une masse déliquescente de couleur rouge brun.

Voici les compositions trouvées par l'auteur :

TABLEAU I

Nos d'ordre	DÉNOMINATION	Or métallique p. 100	Chlorure d'or vrai p. 100 $AuCl^3$
1	Chlorure d'or jaune pur. . . .	35.8	55.16
2	» » pur.	47.2	72.58
3	» » brun pur (*a*). . .	34.95	53.86
4	» » » (*b*). . .	35.6	55 »»
5	Chlorure d'or (*a*)	22.7	34.98
6	» » (*b*)	23.8	36.67
7	» » (*c*)	33.»	50.85
8	Chlorure d'or jaune double n° 3.	19.8	30.51
9	» » brun	32.7	50.39
10	» » jaune double n° 2.	21.4	32.82

TABLEAU II

donnant la composition centésimale des mêmes échantillons.

	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8	N° 9	N° 10
Chlorure d'or et de sodium. .	73.350	»	72 »	72.12	45.87	48.08	66.68	40 01	66.08	43.03
Acide chlorhydrique libre. .	1.747	3.82	2.3	1.94	4.60	3.50	2.20	5.30	2.05	4.07
Chlor. de sodium	16.800	»	18.8	15.06	42.53	39.92	25.97	45.51	25.83	45 60
Humidité . . .	8.103	3.78	6.9	10.88	7	8.50	5.15	9.18	6.04	7.30
Chlorhydrate de chlorure d'or.	»	92.40	»	»	»	»	»	»	»	»
TOTAUX. .	100.»»	100.»»	100.»	100.»»	100.»»	100.»»	100.»»	100.»»	100.»»	100.»»

Le simple examen des résultats consignés dans ce tableau permet de se rendre compte de l'irrégularité de composition du produit. Il montre que le chlorure d'or ne devrait être acheté qu'avec garantie de titre et que, étant donné le cours moyen de l'or métal (3 fr. 50 le gr.), les chlorures offerts à 1 fr. 25 ne méritent aucune confiance.

X. R.

Détermination de l'acidité des produits pyroligneux. — M. SCHEURER-KESTNER (*Comptes rendus*, 9 mars 1896,

*

p. 619). — Lorsqu'on titre directement, au moyen d'une solution alcaline titrée, un acide pyroligneux brut, dans le but d'y doser l'acide acétique, on se trouve en présence de deux causes d'erreur. D'une part, l'acide acétique existant dans le produit sous forme d'acétate de méthyle échappe au titrage ; d'autre part, les acides pyroligneux bruts renferment des phénols qui saturent une certaine quantité de soude titrée. Les deux causes d'erreur sont donc inverses, mais elles se compensent rarement, et le titrage direct donne toujours un titre exagéré, l'influence des phénols l'emportant toujours sur l'influence contraire de l'acétate de méthyle, masquant l acide auquel il donnera naissance.

Pour se mettre à l'abri de ces deux causes d'erreur, il faut à la fois séparer du liquide brut les phénols qu'il renferme et décomposer son acétate de méthyle. On y parvient en distillant l'acide brut en présence d'acide phosphorique, qui retient les phénols et décompose l'acétate. En opérant ainsi, l'auteur a trouvé 10.5 pour 100 de différence entre le titre réel et le titre brut.

On introduit dans une cornue de verre 20 gr. d'acide brut et 50 gr. d'acide phosphorique à 15° Baumé. On distille jusqu'à ce qu'il ne reste plus que peu de liquide dans la cornue, et l'on y ajoute à deux reprises 20 cc. d'eau, que l'on redistille. A la troisième reprise, l'opération est, en général, achevée, ce que l'on reconnaît à la réaction du liquide distillé sur le papier de tournesol. Le liquide distillé est titré avec une liqueur de soude caustique en présence de phénolphtaléine.

La méthode, qui s'applique aussi au dosage des acétates, est une modification de la méthode indiquée par Fresenius pour le titrage de l'acétate de chaux. X. R.

Dosage de l'iode dans l'huile de foie de morue. — M. GORGES (*Journ. de Pharmacie*, 1er mars 1896, p. 228). — Dans une capsule à bec, demi-profonde, dont le fond est d'un diamètre presque égal à celui de l'ouverture, on pèse 25 gr. d'huile, 25 gr. de nitrate de potasse en poudre et 30 gr. de solution alcoolique de potasse (5 gr. KOH pour 25 gr. d'alcool) ; on saponifie au bain-marie et on dessèche complètement le savon au bain de sable. Par combustion dans le moufle, le savon se résout en cendres grises, qu'une température voisine du rouge sombre rend des plus blanches en moins de dix minutes.

On traite les cendres par l'acide acétique dilué, jusqu'à réaction légèrement acide et on introduit la solution dans une boule à décantation. On ajoute 5 cc. de solution de persulfate d'ammoniaque au 1/20e pour déplacer l'iode, et on agite la solution avec du sulfure de carbone. La solution sulfocarbonique d'iode est titrée par l'hyposulfite normal centime. La décoloration de la liqueur est très nette. X. R.

Aseptol, réactif de l'albumine. — M. BARRAL (communication à la Soc. des sciences méd. de Lyon, janv. 1896). —L'auteur a constaté que l'aseptol (acide orthoxyphénylsulfureux, acide sozolique, sulfocarbol) constitue un réactif de l'albumine d'une telle sensibilité, qu'il peut la déceler lorsqu'il n'en existe pas plus de 3 à 4 milligr. par litre d'urine. L'aseptol a l'avantage de ne précipiter ni les phosphates, ni les urates, mais il précipite le mucus et les peptones. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage du manganèse dans le fer brut. — F. ULZER et J. BRÜLL (*Mittheil. technolog. Gew.-Mus.*, 1895, p. 312). — Les auteurs examinent les diverses méthodes employées pour le dosage du Mn dans les fers bruts et recommandent le procédé suivant, qui leur a donné des résultats très précis. La solution contenant environ 0.1 de Mn est mélangée à 20 cc. d'eau oxygénée à 5 pour 100, puis additionnée de soude caustique, tant qu'il se produit un précipité. On porte à l'ébullition ; on laisse refroidir, puis on ajoute une solution d'acide oxalique de titre connu, additionné d'AzO^3H étendu et pur; on abandonne à la digestion jusqu'à dissolution du précipité. On chauffe alors jusqu'à presque ébullition, et on titre l'excès d'acide oxalique par le permanganate.

De la quantité d'acide oxalique employée, on déduit la teneur en Mn.

Pour dissoudre la prise d'essai de fer, on emploie le mélange acide de Weissmann, qui contient en volumes :

AzO^3H concentré.	10
SO^4H^2.	2
H^2O.	10

Pendant l'attaque, on ajoute, de plus, environ 10 cc. d'HCl concentré. C. F.

Sur le sulfure de calcium. — M. IRWIN A. BECKER (*Am. Jour. Pharm.*, décembre 1895, p. 601).— La Pharmacopée des États-Unis de 1880 indiquait, pour la préparation du sulfure de calcium, de chauffer un mélange intime et bien pulvérisé de chaux et de soufre en fleur; mais la revision de 1890 donne, comme procédé officiel, la chauffe d'un mélange de sulfate de chaux et de charbon. Dans la première préparation, on obtenait environ 36 pour 100 de monosulfure de calcium dans le produit brut, tandis qu'avec la deuxième, le rendement atteint 60 pour 100.

La méthode de dosage du monosulfure de calcium reste, néanmoins, la même dans les deux cas et est basée sur la complète précipitation, à l'état de sulfure de cuivre, d'un poids donné de sulfate de cuivre, par un autre poids type de monosulfure de calcium. Seulement, dans la nouvelle préparation, la richesse en Ca S étant augmentée, voici les nouvelles relations qui ont été adoptées par la direction officielle :

A une solution bouillante de 2 gr. 08 de sulfate de cuivre dans 50 c c. d'eau, on ajoute graduellement 1 gr. du sulfure de calcium à examiner; le mélange est laissé en digestion pendant cinq minutes au bain-marie, puis filtré encore chaud ; le liquide filtré ne doit plus rien donner lorsqu'on y ajoute une goutte de ferrocyanure de potassium; si cette condition est remplie, on peut être sûr que le produit à examiner contient au moins 60 pour 100 de Ca S.

Dans le cas où l'échantillon serait au-dessous de ce titre, la liqueur filtrée aurait une couleur plus ou moins verdâtre, et, pour connaître la teneur exacte en Ca S, il suffirait d'ajouter assez du produit pour avoir une précipitation complète de la liqueur cuivrique, et, par un simple calcul, on en déduirait facilement la teneur.

Voici un tableau qui indique quelques analyses de monosulfure de calcium, faites d'après la méthode officielle, et qui donne le pourcentage correspondant à un poids nécessaire de l'échantillon :

Echantillons.	Quantité nécessaire pour avoir une précipitation complète.	Monosulfure de calcium pour 100.
U. S. P.	1.000	60.00
1	1.277	45.52
2	1.303	44.45
3	2.358	24.85
4	1.386	41.59
5	1.621	35.73

H. C.

Recherche de l'étain dans les matières alimentaires. — M. J.-B. DEPAIRE, (*Bull. de l'Assoc. des chim. belges*, février 1896, p. 314). — On sait que le chlorure stanneux sert à falsifier le pain d'épices de qualité commune. M. Pouchet, dans un rapport de 1891, dit que ce sel permet d'employer des farines de qualité plus médiocre et de substituer la mélasse au miel. La quantité de sel stanneux varierait de 500 gr. à 5 kgr. par 100 kgr. de farine rendant 200 kgr. de pain d'épices.

M. Riche, dans un rapport présenté en 1892 au Conseil d'hygiène de la Seine, a conclu à la nocuité des sels d'étain. La présence de ces sels dans les aliments constitue une falsification.

M. Depaire se demande si les diverses expériences physiologiques qui ont été faites sont concluantes, étant donné que ces expériences ont été faites avec des solutions de sel d'étain, tandis que, dans le pain d'épices, on ne sait pas au juste sous quelle forme se trouve l'étain.

M. Depaire a fait lui-même un pain d'épices contenant une quantité connue de chlorure stanneux (0.276 pour 100). Il a traité ce pain par l'eau, puis par HCl au 1/10 et bouillant. Les solutions, soumises à l'électrolyse, n'ont pas donné de précipité métallique au pôle zinc de l'appareil. Il n'y avait donc pas eu d'étain dissous.

Le même pain a été inciné au rouge sombre, et, dans les cendres reprises par HCl, on a retrouvé l'étain ajouté.

Le chlorure stanneux a donc subi, pendant la panification et la cuisson, des transformations qui ont rendu le métal insoluble dans HCl au 1/10 et bouillant. Il paraît difficile d'admettre, *a priori*, dans ces conditions, que l'addition de chlorure stanneux au pain d'épices puisse entraîner des accidents. X. R.

Dosage de l'acide chlorhydrique dans le suc gastrique. — W. MORACEWSKI (*Deutsch. med. Wochenschrift*, 1896, 22, p. 24). — Le suc gastrique est évaporé au bain-marie jusqu'à concentration de 1 cc.; ce résidu est mis dans un ballon de 100 cc. et on complète au trait avec un mélange de 25 cc. d'alcool absolu et de 75 cc. d'éther anhydre. Tous les chlorures sont précipités, tandis que l'acide chlorhydrique libre reste en solution et peut être ensuite titré par le nitrate d'argent, après neutralisation et addition de quelques gouttes de chromate neutre de potasse comme indicateur. C. F.

Remarques sur le dosage du glucose dans les urines. — M. F. W. HAUSSMANN (*Amer. Journ. of Pharm.*, 1896, p. 84). — Certains médicaments se transforment dans l'organisme en corps à fonctions réductrices, qui passent dans les urines. Celles-ci offrent alors tous les caractères des urines diabétiques, et le pouvoir réducteur de telles urines variant considérablement, on peut parfois, sur un simple examen superficiel, conclure à un cas de diabète.

L'auteur en étudie plusieurs, parmi lesquels, le chloral, le chloroforme, l'essence de térébenthine, le copahu et ses composés, l'acétanilide, qui donnent des composés réducteurs dérivés de l'acide glycuronique; et la rhubarbe et le séné donnant de l'acide chrysophanique.

Le *chloral* donne à l'urine le pouvoir de réduire la solution de Fehling; la réaction de Boettger au bismuth est négative.

Le *chloroforme* agit de même.

L'*essence de térébenthine* lui communique toutes les réactions du glucose ; réduit la solution de Fehling; l'essai de Boettger est aussi rapide qu'avec le glucose, et la coloration acajou foncé de la picramine (réaction de Braun-Johnson à l'acide picrique) se produit rapidement à l'ébullition.

Les urines contenant de l'acide chrysophanique, provenant de l'ingestion de rhubarbe ou de séné, offrent un grand nombre des caractères des urines glycuroniques: réduction de la solution de Fehling, réaction de Boettger, etc.....

Cette source d'erreur, due à la présence des composés glycuroniques ou chrysophaniques, s'évite très facilement en traitant l'urine à analyser par un léger excès d'acétate basique de plomb, qui entraîne ces composés. On sépare l'excès de plomb par l'acide sulfurique. L'urine peut alors être soumise à l'examen pour la recherche du glucose. P. T.

Dosage de l'acide borique dans le lait. (*Glasgow City Anal. Soc. Rep.*, 1895, p. 3.) — 1 à 2 gr. de soude caustique sont ajoutés à 100 cc. de lait, et le tout est évaporé à sec dans une capsule de platine. Le résidu, entièrement carbonisé, est traité par 20 cc. d'eau, puis par Cl ajouté goutte à goutte jusqu'à dissolution. Le tout est transvasé dans une fiole de 100 cc. et ne doit pas occuper plus de 50 à 60 cc.; on y ajoute alors 0 gr. 50 de chlorure de calcium, puis quelques gouttes de phtaléine du phénol et une certaine quantité de soude caustique à 10 pour 100, de façon à obtenir une coloration rose perceptible, et ensuite 25 cc. d'eau de chaux. Dans ces conditions, tout l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate de chaux. Le volume est amené à 100 cc., puis filtré ; 50 cc. du filtrat (représentant 50 cc. de lait) sont additionnés de SO^4H^2 normal jusqu'à disparition complète de la couleur rose ; on ajoute quelques gouttes d'orangé de méthyle, et on continue l'addition de l'acide titré jusqu'à ce que la couleur jaune du réactif coloré passe juste au rose. On revient à la coloration jaune par une solution de soude $\frac{N}{5}$, en évitant de mettre un excès de cette dernière.

Dans ces conditions, tous les acides forts existant dans le liquide sont à l'état de sels neutres à la phtaléine, excepté l'acide borique qui, étant neutre au méthylorangé, est resté à l'état de liberté avec une petite quantité d'acide carbonique, que l'on expulse facilement par une ébullition de quelques minutes. La liqueur refroidie, on ajoute un peu de phénolphtaléine, puis 30 pour 100 de glycérine environ ; on titre avec de la soude $\frac{N}{5}$

jusqu'à apparition de la teinte violette persistante; chaque centimètre cube de soude est égal à 0.0124 d'acide borique cristallisé.

Par de nombreuses expériences avec ce procédé, il a été reconnu que l'acide borique n'est pas précipité avec le phosphate de chaux, lorsque sa proportion n'excède pas 0.2 pour 100; dans le cas contraire; on obtient des résultats très variables.

H. C.

Essai de l'essence de bergamotte. — M. A. BORNTRÄGER (*Zeits. für anal. Chem.*, 1896, p. 35. — L'odeur spécifique de cette essence étant due à l'acétate de linalyle, $C^{10} H^{17} O. C^2 H^3 O$, la première opération à faire est le dosage de cet acétate.

Schimmel et Cie ont trouvé que les essences du commerce contiennent, en général, de 34 à 43 pour 100 de cet éther. Ils ont indiqué le mode opératoire, qui consiste à faire bouillir, pendant une heure ou deux, 1 à 2 gr. d'essence avec 10 à 20 cc. de lessive de K H O alcoolique demi-normale, dans un récipient surmonté d'un réfrigérant à reflux ; à diluer avec de l'eau et à titrer à nouveau avec du $S O^4 H^2$ demi-normal, la phénolphtaléine servant d'indicateur. Si l'on tient à doser l'acide libre, généralement négligeable, on opère en solution alcoolique froide avec K H O.

Campolo, assistant de M. Bornträger, a dosé l'acétate de 5 échantillons d'essence, préparée par lui-même, par simple pressurage de fruits sains et mûrs. Il a trouvé, comme nombres bruts, de 38.5 à 42 pour 100.

Mais l'essence non distillée contient des matières étrangères saponifiables (cires, résines, corps gras), qui influent sur le résultat.

Pour les doser, Campolo chauffe 2 à 3 gr. au bain-marie, jusqu'à disparition de l'odeur, reprend le résidu par l'alcool, saponifie, etc. L'acétate correspondant varie de 0.92 à 2.13 pour 100, de sorte qu'on a, après avoir opéré les corrections, 37.6 à 39.9 pour 100.

L'auteur recommande donc d'adopter pour limite inférieure 38, ce qui diminuerait les chances d'adultération par l'essence de térébenthine.

L'addition d'essence de térébenthine diminue relativement la teneur en acétate. Pour dérouter l'analyse, certains falsificateurs ajoutent des substances saponifiables, telles que d'autres éthers, des anhydrides d'acides organiques, des résines, etc.

Il faut donc, d'après Schimmel et Cie, pour les essences de bergamotte qui ne forment pas une solution claire avec 1 volume 1/2

ou 2 volumes d'alcool à 80 pour 100, doser les parties non volatiles à 100 degrés. Pour cela, chauffer au bain-marie 2 à 5 gr. de l'huile suspecte, jusqu'à ce que le résidu soit devenu inodore et le peser. Son poids ne doit point dépasser 6 pour 100 de celui de l'essence.

En cas de forte falsification par la colophane, le poids du résidu serait trop élevé et le liquide contiendrait trop d'acide libre.

Ch. B.

Décisions prises par la Société des chimistes analystes suisses au Congrès de Neufchâtel (*suite*).

ANALYSE DE L'EAU POTABLE (*suite*).

C. — Examen bactériologique.

I. *Essai quantitatif.* — Pour la numération des colonies, on emploie le bouillon à la gélatine peptonisée, contenant 0.06 p. 100 de soude et préparé depuis deux ou trois semaines au plus. Il faut indiquer si l'on a opéré d'après la méthode primitive de Koch (procédé des plaques) ou d'après une des modifications de Cramer, Petri ou Petruschky. Afin d'éviter toute erreur, il est nécessaire de pratiquer au moins deux essais sur chaque sorte d'eau et d'ensemencer au moins deux plaques, tubes ou ballons. Ceux-ci doivent être maintenus à la température ordinaire (16°-22°) et la numération doit être prolongée pendant aussi longtemps que possible. Dans le rapport, il faut indiquer la durée de l'observation ; le nombre des colonies doit être rapporté au centimètre cube d'eau. Il faut aussi indiquer le nombre des *espèces* de bactéries.

II. *Essai qualitatif.* — Cet essai s'applique ordinairement aux bactéries putréfiantes : l'infection d'une eau par les microorganismes pathogènes est généralement fort difficile à caractériser, alors qu'au contraire on reconnaît facilement les espèces vulgaires contenues dans les fèces, notamment le *Bacterium coli commune*. Pour sa recherche, on peut employer la méthode de de Vincent-Péré, modifiée par Kleiber (*Schweiz. Wochenschr.*, 1894, p. 446), et, pour caractériser d'une façon absolue l'absence certaine ou la présence possible du *B. coli*, il y a lieu de recommander le procédé suivant : à l'aide d'un fil de platine, on ensemence, en surface, la gélose nutritive avec le bouillon phéniqué troublé ; puis, après incubation, on prélève la culture, que l'on sème en piqûre sur de la gélose contenant du sucre de raisin, afin de voir s'il se produit un dégagement de gaz. Si le résultat est négatif, l'essai doit être répété après deux ou trois jours de repos de la solution de bouillon nutritif phéniqué ; si

l'on n'observe aucun dégagement gazeux, on peut conclure qu'il n'y a pas de *B. coli*; dans le cas contraire, il reste à préciser ses caractères particuliers.

On peut recommander aussi le procédé suivant de Ed. Freudenreich, publié dans le *Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde* (1895, nos 4 et 5). On prépare un bouillon contenant eau, 100; peptone, 2; lactose, 5; on ensemence un certain nombre de ballons contenant cette solution nutritive avec des quantités diverses de l'eau à analyser, par exemple avec 1, 10 et 20 gouttes, et on maintient à 35 degrés; après 12-24 heures, il se produit une fermentation intense, que l'on observe bien, surtout en agitant un peu le ballon, en cas de présence du *B. coli*; s'il y a dégagement de gaz, on peut conclure avec certitude à l'affirmative; il est facile ensuite d'isoler le *B. coli* par le procédé des plaques. Cette méthode permet, dans l'espace de douze à vingt-quatre heures, de se prononcer sur la présence du *B. coli* et même de déterminer approximativement le nombre de germes, selon qu'on aura employé 1, 10 ou 20 gouttes de l'eau à essayer : si celle-ci est très contaminée, on peut évidemment avoir recours à la dilution (1/10 ou 1/100 de goutte).

La recherche des bactéries pathogènes doit être réservée aux bactériologistes spécialistes.

III. *Conclusions et interprétation des résultats.* — En principe, on ne doit porter un jugement sur une eau qu'après avoir pratiqué plusieurs examens, à diverses saisons de l'année et par des états atmosphériques différents; de plus, on doit se livrer à un contrôle prolongé de la température et du débit des sources. Une seule analyse, donnant de mauvais résultats, suffit à faire rejeter une eau, tandis qu'au contraire, il n'est pas permis de déclarer immédiatement une eau de *bonne qualité*, d'après les résultats satisfaisants d'un essai unique.

L'examen organoleptique ne doit laisser constater ni coloration, ni trouble, ni odeur, ni saveur étrangère. Si l'examen microscopique révèle la présence de particules solides en suspension provenant des habitations humaines, l'eau ne peut être acceptée comme *potable* : des infusoires vivants la rendent suspecte.

Les résultats fournis par l'analyse chimique doivent être, tout d'abord, comparés à ceux que donne une eau pure de même composition et provenant de la même région : on serait ainsi, de suite, averti de l'addition d'éléments étrangers. Dans le cas où une semblable comparaison serait impossible, il y aurait lieu de se reporter aux chiffres suivants, qui expriment, *en milligrammes par litre d'eau*, les proportions *maxima* qui doivent s'y

trouver, des éléments suivants : 1) Résidu fixe : 500. — 2) Permanganate arbsorbé, $KMnO^4$: 6; soit en matières organiques: 30. —3) Ammoniaque (essai direct) : 0; (après distillation) : 0,02.— 4) Ammoniaque albuminoïde : 0,05. — 5) Acide nitreux : 0. — 6) Acide nitrique (Az^2O^5) : 20. — 7) Chlorures (en Cl) : 20.

L'analyse bactériologique quantitative ne doit pas dénoncer un nombre élevé de microorganismes. Suivant Flügge, on compte en général dans l'eau de source 2 à 50 bactéries par cc.; dans les eaux de puits, élevées au moyen d'une pompe, 100, 200 et 500 bactéries; enfin, dans les eaux de rivières et des lacs filtrée, 50 à 200 bactéries. Il se peut qu'on trouve plusieurs centaines de bactéries dans des eaux qui ont eu à subir un long parcours à travers des conduites ou un séjour prolongé dans des réservoirs : ces microorganismes doivent se résumer à quelques espèces seulement et présenter de faibles variations de nombre et de famille, sous l'influence des changements de température.

Si *l'analyse bactériologique qualitative* révèle la présence de bactéries qui ne se distinguent pas du *B. coli commune*, on ne peut, à la vérité, conclure avec certitude à la contamination de l'eau par les matières fécales : celle-ci est, par contre, très vraisemblable lorsque le *B. coli* est en très grande quantité, et lorsque la recherche du *B. coli* a donné à plusieurs reprises un résultat négatif, on doit conclure que la suspicion de contamination de l'eau par les matières fécales n'est pas fondée. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse chimique qualitative, par R. Fresenius, traduit par M. le Dr Gautier (G. Masson, éditeur), *Prix : 7 fr. 50*, *Prix du Supplément seul : 1 fr. 50*. — Cet ouvrage compte seize éditions allemandes. La publication française actuelle est celle du supplément à la huitième édition française, traduit de la seizième édition allemande. Ce supplément a été imposé de façon à permettre aux acheteurs de l'édition précédente de remplacer dans leurs exemplaires les feuilles 37 et 38. Il contient les tables complètes de la huitième édition française.

Pouvoir calorifique des combustibles, par M. Scheurer-Kestner. 1 vol. in-16 de 281 pages (G. Masson, éditeur), *Prix : 5 francs*. — Dans la première partie de cet ouvrage, l'auteur expose les procédés dont on a fait usage pour se rendre compte de la chaleur dégagée par la combustion. M. Scheurer-Kestner, se basant sur les expériences de divers savants et sur ses expériences personnelles, rejette les méthodes reposant sur le calcul rapporté à la composition chimique de la

houille et n'admet que l'essai calorimétrique de ce combustible comme susceptible de donner un chiffre digne de foi. Aussi, décrit-il avec soin les divers calorimètres dont la description, accompagnée de figures, est d'une grande précision. Il passe ensuite en revue les divers combustibles : minéraux (houille, lignite); ligneux (bois, tourbe); liquides (huile de schiste et pétrole); pyrogénés (coke, charbon de bois et de tourbe), et gazeux.

Dans la deuxième partie, l'auteur indique les règles à suivre dans les expériences industrielles qui ont pour but de déterminer le pouvoir calorifique d'un combustible.

Des tableaux figurant aux divers chapitres donnent les résultats connus pour les différents combustibles. Dans les annexes, se trouvent les tableaux des coefficients que l'auteur a calculés ou relevés et dont l'usage est le plus fréquent dans les expériences sur les pouvoirs calorifiques des combustibles. X. R.

Les ferments solubles. Diastases-enzymes, — par Em. Bourquelot. 1 vol. in-8° de 230 pages (Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Dubois). *Prix : 3 fr.* 50. — Ce volume est un résumé complet des connaissances acquises à l'heure actuelle sur les ferments solubles. L'auteur définit d'abord ceux-ci ; il en donne une classification rationnelle ; puis il en indique la localisation chez les êtres vivants, la préparation, les caractères généraux et la composition chimique.

L'auteur expose ensuite longuement les réactions déterminées par les ferments solubles et la question de l'individualité de ces ferments. Les expériences les plus récentes ont confirmé l'opinion qu'il a toujours soutenue, à savoir que, pour effectuer le dédoublement d'un hydrate de carbone, d'un glucoside ou d'un albuminoïde déterminé, il faut un ferment déterminé.

Les chapitres VI et VII traitent de l'influence des agents physiques et chimiques sur les ferments solubles et les fermentations qu'ils déterminent.

Enfin, dans un dernier chapitre, l'auteur tente de relier, par une théorie générale, les divers faits connus sur les ferments solubles.

La compétence de M. Bourquelot en matière de ferments et de fermentation est un garant de la valeur de l'ouvrage qu'il vient de publier sur ce sujet. Ce travail renferme, non seulement tous les faits connus, mais il contient aussi les recherches personnelles de l'auteur. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Prix proposés par la Société industrielle de Rouen pour être décernés en avril 1897.

CHIMIE ANALYTIQUE

1) Méthode de dosage rapide et pratique de la glycérine du commerce. (Médaille d'or.)

2) Méthode de dosage rapide et exact du cobalt et du nickel dans le minerai de la Nouvelle-Calédonie. (Médaille d'or.)

(La Société met à la disposition des concurrents, sur leur demande, les échantillons de minerais qui leur seraient nécessaires.)

3) Mode de détermination pratique et expéditif de la valeur comparative des indigos du commerce. (Médaille d'or.)

4) Méthode exacte et facile de dosage de l'hématine pure dans l'extrait de campèche. (Médaille de vermeil.)

5) *Médaille d'or* pour un manuel très pratique d'essais chimiques, manuscrit ou imprimé, indiquant la meilleure méthode de dosage en matière utile de chacun des produits employés dans les industries de la teinture et de l'impression.

6) *Médaille de vermeil* pour une méthode de conditionnement des filés et tissus de coton, écrus, blanchis ou teints.

(Cette méthode devra permettre de doser avec promptitude et précision la quantité réelle de cellulose pure desséchée à 100 degrés contenue dans un poids donné de filés et de tissus.)

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 30 octobre au 12 novembre 1895 (1).

251,347. — 31 octobre. — **Baldo.** — Manière d'exploiter l'eau de mer en produisant la soude caustique et, en même temps, les hypochlorites et le chlorate, l'acide chlorhydrique et le gaz hydrogène au moyen du courant électrique.

251,358. — 31 octobre. — **Valentiner et Schwartz.** — Procédé pour la production dans le vide de l'acide nitrique pur très concentré.

251,360. — 31 octobre. — **Société Majert et Ebers.** — Procédé de fabrication de l'acide pyrocatéchinemonacétique.

251,371. — 31 octobre. — **Sweetser.** — Perfectionnements dans la fabrication de l'oxygène et appareils employés à cet effet.

251,641. — 12 novembre. — **Bullier.** — Appareils pour la préparation industrielle de l'acétylène par réaction du carbure de calcium sur l'eau.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet. Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

On demande un chimiste métallurgiste possédant la pratique des essais d'or et d'argent et muni de bonnes références. S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Le Gérant : C. CRINON.

7020. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

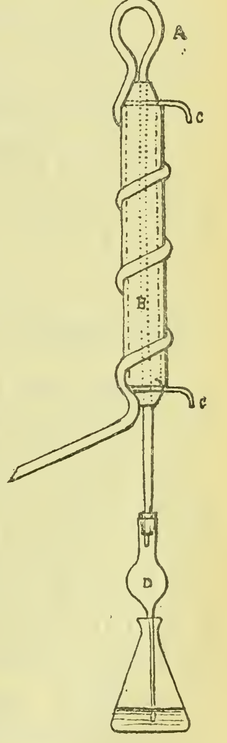
TRAVAUX ORIGINAUX

Nouvel appareil de distillation;

Par M. R. LASNE.

Ce nouvel appareil de distillation est une modification du serpentin et du réfrigérant, constituant l'appareil primitif de Schlœsing, déjà amélioré par M. Aubin.

Il se compose : 1° d'un réfrigérant formé de deux cylindres concentriques en zinc, l'un (indiqué en pointillé sur la figure) constituant le réfrigérant proprement dit et où pénètre le courant d'eau froide. Ses dimensions sont les suivantes : longueur = 0 m. 330 ; diamètre = 0m. 045. L'autre, extérieur, B, servant à isoler le serpentin de tout contact avec le cylindre intérieur réfrigérant et à obvier ainsi à une condensation trop complète de la vapeur. Sa longueur est de 0 m. 350 et son diamètre de 0 m. 050 ;



2° D'un serpentin ascendant en étain, d'un diamètre de 0 m. 017 et d'un développement de 1 m. 50 environ, qui est enroulé autour du cylindre extérieur et forme, à la partie supérieure, une boucle ; puis pénètre dans le réfrigérant, pour en former le tube intérieur où a lieu la condensation ;

3° De deux tubes CC servant respectivement à l'arrivée et au départ de l'eau d'alimentation.

Les principaux avantages de ce nouvel appareil sont :

1° Sa grande solidité;

2° L'absence complète de tous joints, le serpentin et le réfrigérant étant formés d'un tube d'une seule pièce; toutes fuites sont ainsi évitées;

3° Sa facilité d'emploi, la boucle A permettant de le suspendre à une tige quelconque, un fil de fer, etc., pendant la distillation. L'opération terminée, il suffit de l'accrocher contre un mur, tout encombrement étant ainsi écarté.

Cet appareil, qui peut servir dans toute espèce de distillation, alcool, vin, bière, ammoniaque, etc., est surtout employé dans les dosages d'ammoniaque et rend ainsi de très bons services; le développement du serpentin, ainsi que la grande surface de refroidissement qu'il offre, empêchant complètement tout entraînement de soude à l'état vésiculaire.

En particulier, dans le dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl, où l'on a à distiller des liqueurs très riches en soude, il donne d'excellents résultats.

Sur des dépots de chaudières;

Par M. X. ROCQUES.

J'ai eu l'occasion d'examiner, à plusieurs reprises, les dépôts formés dans une chaudière à vapeur. A l'origine, aucun mode d'épuration de l'eau n'étant employé, les dépôts qui se formaient étaient composés en grande partie de carbonate de chaux. Un réchauffeur d'eau ayant été installé, la décomposition des bicarbonates terreux s'y produisit en notable proportion. Au bout de quelque temps, les dépôts qui furent extraits renfermaient 55.39 pour 100 de carbonate de chaux, 31.16 pour 100 de sulfate de chaux et 5.27 pour 100 de carbonate de magnésie.

Un appareil Desrumeaux fut ensuite installé pour épurer les eaux envoyées dans le générateur. On sait que, dans ce procédé, l'eau est additionnée d'une quantité calculée de trois solutions : carbonate de soude, eau de chaux et perchlorure de fer. L'eau de chaux décompose les bicarbonates et les précipite sous forme de carbonate neutre; le carbonate de soude fait double décomposition avec les sels terreux neutres (sulfates, chlorures) et produit également une précipitation de carbonates terreux. Enfin, le perchlorure de fer contribue à épurer l'eau en formant des laques avec les substances organiques. En résumé, les sels terreux sont précipités sous forme de carbonates neutres, et il ne reste en solution que des sels de soude très solubles, ne formant par suite pas de dépôts.

L'appareil étant bien réglé, la formation des dépôts devint en effet insignifiante et, pendant longtemps, le générateur ne donna lieu à aucun inconvénient inhérent à la formation de tartre.

Cependant, il se produisit un accident qu'il nous paraît intéressant de signaler. On observa la formation d'un dépôt blanc, très adhérent à la paroi métallique. Ce dépôt s'était produit dans les parties les plus chauffées de la chaudière.

Ce dépôt était d'un beau blanc et léger ; à la cassure, on remarquait qu'il était formé de paillettes cristallisées. L'analyse a donné les résultats suivants :

Silice	1.90
Acide sulfurique	7.96
Acide carbonique	2.70
Chaux	66.41
Magnésie	0.91
Oxyde de fer	0.20
Soude	traces
Eau	19.20
	99.28

En groupant ces éléments, on obtient la composition suivante :

Hydrate de chaux	77.53
Sulfate de chaux	13.53
Carbonate de chaux	3.86
Carbonate de magnésie	1.91
Silice	1.90
Oxyde de fer	0.20
Eau non combinée	0.35
	99.28

Le corps dominant dans ce dépôt était donc de l'hydrate de chaux cristallisé CaH^2O^2.

En faisant digérer une petite quantité de ces dépôts avec de l'eau sucrée, la chaux entrait en solution pour former du sucrate.

En cherchant la cause de la formation de ce dépôt d'hydrate de chaux, on constata que, par suite d'une négligence, il avait été envoyé dans l'épurateur une proportion un peu trop forte d'eau de chaux. Celle-ci s'était accumulée dans le générateur et, la solubilité de CaH^2O^2 étant moindre à chaud qu'à froid, celle-ci s'était déposée dans les parties en contact immédiat avec le foyer.

Il y a donc lieu de bien veiller, dans l'emploi des épurateurs du genre de celui dont il était fait usage, à employer exactement les quantités de réactifs nécessaires.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Cause d'erreur dans la recherche et le dosage de l'acide borique. — G. GORGES (*Journ. de pharmacie*, 1er avril 1896, p. 346). — L'auteur rappelle que certains réactifs, tels que la potasse ou la soude caustique, renferment de l'acide borique.

Venable et Callison (1) ont signalé la présence de l'acide borique dans les alcalis, même purifiés par l'alcool ou la baryte. Ces auteurs le recherchent en transformant l'alcali en chlorure dans une capsule de platine et évaporant à sec. On humecte le résidu avec H Cl au centième ; on ajoute quelques gouttes de curcuma et on dessèche au bain-marie. Des traces d'acide borique donnent une coloration rouge cerise. Venable et Callison ont trouvé jusqu'à 0.06 pour 100 d'acide borique dans des alcalis vendus comme purs.

On peut aussi faire l'éther méthylborique et observer la flamme produite. X. R.

(1) *Chem. Zeitung*, 1890, p. 167, d'après *The Journ. of Analytical Chemistry*.

Action des rayons de Röntgen sur les pierres précieuses. — MM. BUGUET et GASCARD (*Comptes Rendus*, 23 mars 1896, p. 726). — La transparence de l'aluminium pour les rayons de Röntgen ont conduit les auteurs à vérifier si les pierres précieuses à base d'alumine conservent cette transparence.

L'alumine cristallisée, qui, sous les noms de *corindon*, *saphir*, *rubis*, *émeraude*, *topaze*, *œil de chat*, constitue la plupart des pierres les plus recherchées, après le diamant, se place entre celui-ci et les imitations simples ou doublées de ces diverses gemmes.

La *turquoise* (phosphate d'alumine) est également plus transparente que ses imitations.

La *mellite* (mellate d'alumine) est à peu près aussi transparente que le diamant.

Les auteurs ont fait aussi des expériences sur les perles. Les perles fines de petite taille sont moins opaques que les fausses de même dimension et peuvent nettement se différencier ainsi.

Pour les grosses perles, la distinction est moins facile ; le résultat dépend du mode de confection de la perle fausse. X. R.

Dosage volumétrique de l'acide urique. — M. G. DENIGÈS (*Bull. Soc. de Pharm. de Bordeaux*, mars 1896, p. 75).— On sait que l'hyposulfite cuivreux, en présence d'un carbonate alcalin, précipite totalement l'acide urique. Le précipité formé, très peu altérable tant qu'il se trouve légèrement humide, a une composition constante. Il correspond à la formule $C^5 H^3 Az^4 O^3 Cu$. Par conséquent, 63 gr. 5 de cuivre métallique correspondent à 168 gr. d'acide urique.

L'auteur met à profit cette propriété : il précipite l'acide urique par un excès d'hyposulfite cuivreux et y dose le cuivre par la méthode cyanimétrique (1).

Les solutions nécessaires au dosage sont les suivantes :

Solution S	Carbonate de soude anhydre...	160 gr.
	Eau q. s. pour................	1,000 —
Solution H	Hyposulfite de soude cristallisé	100 —
	Sel de Seignette..............	100 —
	Eau q. s. pour................	1,000 —
Solution C	Sulfate de cuivre cristallisé pur	40 —
	Acide sulfurique à 66°........	10 gouttes
	Eau q. s. pour................	1,000 gr.

Mode opératoire. — Mettre dans un verre à expérience 100 cc. d'urine et 10 cc. de solution S. Agiter et filtrer sur un filtre à plis, pour éliminer les phosphates alcalino-terreux. Ajouter à

(1) Voir *Annales de Chimie analytique*, 1896, p. 70.

100 cc. du filtratum un mélange fait à part de 40 cc. de solution H et 10 cc. de solution C. Au bout de dix minutes de contact, décanter ce que l'on pourra du liquide surnageant le précipité, puis filtrer sur un petit tiltre plat disposé sur un bon entonnoir à succion et s'assurer que le filtratum ne précipite plus par une petite quantité d'un mélange de H et de C.

Quand la filtration est complète, laver trois ou quatre fois au moins avec une pissette à orifice étroit, en ayant soin de détacher avec le jet le précipité étalé sur le papier en une couche gélatineuse continue, pour le ramener, grumeleux, à la base du filtre; laisser chaque fois égoutter le précipité. Laver une dernière fois à l'eau froide ou chaude à volonté (dans le cas d'urines diabétiques il faut laver jusqu'à disparition du sucre).

Le filtre, enlevé de l'entonnoir, est étalé ouvert sur la paroi d'une capsule de porcelaine, et, avec une pissette d'eau bouillante, on fait tomber le précipité dans la capsule ; on ajoute, selon son abondance, de 0.5 à 1.5 cc. de H Cl et goutte à goutte de l'hypobromite de soude ou de l'eau bromée, jusqu'à dissolution complète de l'urate cuivreux et coloration jaune ou vert jaunâtre persistante du liquide.

On s'arrange pour que le volume total de la solution ne dépasse pas 40 cc.; on fait bouillir; on ajoute 10 cc. d'ammoniaque, et, l'ébullition étant rétablie *vive* et *continue*, on verse goutte à goutte une solution de cyanure de potassium équivalente à une liqueur décinormale d'azotate d'argent.

Lorsque la teinte bleue de la solution cupro-ammoniacale est très affaiblie, on ne verse les dernières gouttes de cyanure que toutes les trois ou quatre secondes et *en maintenant l'ébullition constante et vive*, jusqu'à disparition de la teinte bleue.

M. Denigès a établi (1) que la quantité de cuivre était donnée par la formule

$$(n-0.1) \times 0.594 \times 0.00635,$$

n étant le nombre de cc. de liqueur décinormale de cyanure.

Les rapports équivalents de l'acide urique et du cuivre étant $\frac{168}{63.5}$, la quantité de cuivre sera donnée par la formule

$$(n-0.1) \times 0.594 \times 0.00635 \times \frac{168}{63.5} = (n-0.1) \times 0 \text{ gr. } 00998.$$

Le nombre 0.00998 étant très voisin de 0.01, on adoptera ce dernier dans la pratique. Comme il faut tenir compte aussi de la dilution par la liqueur de carbonate de soude, la quantité d'acide urique sera calculée au moyen de la formule

$$q = (n-0.1)\ 0.1 + (n-0.1)\ 0.01$$

(1) Voir *loco citato*.

q étant la quantité d'acide urique par litre d'urine et *n* le nombre de cc. de liqueur décinormale employé dans le dosage sur 100 cc. d'urine.

L'auteur a fait une série d'expériences sur des solutions titrées d'acide urique, et il a obtenu des résultats très concordants.

Le dosage pourrait être faussé si l'urine renfermait des bases sarciniques, adénine ou hypoxanthine, en proportion notable. Il suffit, pour s'en assurer, de vérifier si l'urine, neutralisée par la potasse, précipite par l'hyposulfite de cuivre.

Dans le cas où il y aurait un précipité, on traite les 100 cc. d'urine, neutralisée presque complètement, par le mélange des solutions H et C; on filtre pour éliminer les bases sarciniques, puis on ajoute les 10 cc. de carbonate de soude et on continue comme ci-dessus. X. R.

Dosage de l'acide urique. — M. CAZÉ (*Répert. de pharmacie*, 1896, p. 101). — Dans sa thèse soutenue devant la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, M. Cazé indique un procédé de dosage de l'acide urique, qui est une modification de celui proposé par Hopkins (1). M. Cazé a montré qu'avec ce procédé, on obtient des résultats suffisamment exacts, alors qu'Hopkins, qui n'avait publié aucune analyse à l'appui de sa méthode, se bornait à déclarer qu'elle était « suffisante pour les besoins de la clinique ».

Le procédé de dosage que M. Cazé considère comme étant le plus exact est la méthode pondérale de Salkowski-Ludwig, qui consiste à ajouter à l'urine un mélange limpide de mixture magnésienne et de nitrate d'argent ammoniacal. Il se forme un précipité composé d'urate d'argent noyé dans un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce précipité est décomposé par du sulfure de potassium pur, puis traité par HCl. L'acide urique précipité est recueilli sur un filtre, lavé, séché et pesé. Cette méthode donne des résultats très exacts et sert à contrôler la valeur de toutes les autres méthodes.

Le procédé de M. Cazé est volumétrique ; il est basé sur la propriété qu'a le chlorhydrate d'ammoniaque de précipiter la totalité de l'acide urique contenu dans une urine, propriété découverte par Hopkins. L'urate d'ammoniaque est ensuite transformé en urate de soude, et l'acide urique dosé volumétriquement au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse.

M. Cazé a recherché d'abord si d'autres sels étaient capables de précipiter l'acide urique, en dehors du chlorhydrate d'ammoniaque préconisé par Hopkins. Il a constaté que le chlorhydrate et l'oxalate d'ammoniaque sont les seuls sels qui donnent

(1) *Chemical News*, 1892, p. 106.

des résultats satisfaisants, ce qui est dû, vraisemblablement, à la faible solubilité de l'urate acide d'ammoniaque qui se forme.

L'oxalate d'ammoniaque semblerait préférable, puisqu'il en suffit de 2 gr. 5 pour saturer les 100 cc. d'urine, alors qu'il faut 30 gr. de chlorhydrate, mais M. Cazé a dû renoncer à l'emploi du premier de ces sels, afin de pouvoir appliquer le dosage ultérieur au permanganate.

On opère de la manière suivante : 100 cc. d'urine filtrée sont additionnés de 30 gr. de sel ammoniac pulvérisé. On emploie le sel ammoniac du commerce, purifié par cristallisation, en ayant soin de s'assurer qu'une solution de ce sel ne réduit pas le permanganate en liqueur acide.

On agite avec une baguette de verre garnie d'un bout de caoutchouc, puis on ajoute 3 cc. d'ammoniaque pure à 21° Baumé. On laisse reposer une heure, en agitant de temps en temps. On filtre, à l'aide d'un entonnoir à succion, sur un filtre en papier Berzélius; on peut accélérer la filtration en filtrant à la trompe, en ayant soin de doubler le filtre en papier d'un filtre en tarlatane assez serrée et de même diamètre, pour empêcher la rupture du filtre en papier sous l'influence de la pression.

Lorsque le liquide est écoulé, on bouche avec le doigt la douille de l'entonnoir, et on remplit le filtre avec une solution aqueuse de HCl au vingtième; après une minute de contact, on laisse écouler le liquide acide, qu'on fait passer de nouveau sur le filtre.

Cela fait, on enlève le filtre, qu'on place dans une fiole conique avec 20 à 30 cc. d'eau distillée; on ajoute 5 cc. de solution de soude contenant environ 40 gr. de $NaOH$ par litre; on agite; le filtre se désagrège et le précipité se dissout; on complète à 200 cc. avec de l'eau distillée; on ajoute 10 cc. de SO^4H^2 dilué renfermant 3 gr. 50 de SO^4H^2. On titre avec une solution de permanganate correspondant, volume à volume, avec une solution de 3 gr. 15 d'acide oxalique par litre. Le titrage doit être fait à la température d'environ 50 degrés. On ajoute du permanganate jusqu'à ce que la coloration rose persiste. Le nombre de cc. de permanganate employé, multiplié par 0.0376, donne la quantité d'acide urique contenu dans un litre d'urine.

Sur des essais faits comparativement sur treize urines avec ce procédé et avec celui de Salkowski-Ludwig, M. Cazé a constaté que l'écart n'est en moyenne que de 3.2 pour 100 en plus ou en moins. L'écart est généralement en plus, ce qui tient probablement à ce que le chlorhydrate d'ammoniaque précipite d'autres corps que l'acide urique, et que ces corps réduisent le permanganate.

Le procédé de M. Cazé demande en tout environ une heure trois quarts.

X. R.

Insuffisance des méthodes actuellement employées pour la recherche du vinaigre d'alcool.— M. H. QUANTIN (*Monit. scientifique*, mars 1896, p. 171). — On sait que le Laboratoire municipal de Paris admet que, dans les vinaigres de vin, le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{extrait}}$ ne dépasse jamais 4.9 pour les vinaigres de vin, alors qu'il est toujours supérieur à 13 pour les vinaigres d'alcool. De là se déduit la méthode pour la recherche du vinaigre d'alcool dans le vinaigre de vin.

L'auteur établit dans ce travail que cette limite 4.9 est loin de pouvoir être considérée comme la limite maxima, et que, d'ailleurs, le rapport de 4.9 peut se rencontrer dans des vinaigres renfermant une forte proportion d'alcool. C'est ainsi qu'un vin de raisin sec contenant 7°6 d'alcool, 31 gr. 3 d'extrait, et, 7.39 d'acidité, coupé par moitié avec une solution d'alcool à 7°6, donne, par acétification, un vinaigre ayant un rapport compris entre 4.9 et 5.

Un vin nantais, contenant 5° d'alcool et 23 gr. d'extrait, pourra également être additionné de 50 pour 100 de vinaigre d'alcool, sans que le rapport devienne anormal.

Le point que l'auteur a surtout pour but d'établir est que le rapport 4.9 n'a aucune valeur pour établir la fraude d'un vinaigre. Voici les principales raisons sur lesquelles il s'appuie :

1° Si l'on prend comme base du rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$ du vin blanc le chiffre 6.5 du Comité consultatif et non le chiffre 4, on arrive, pour le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{extrait}}$ du vinaigre, au chiffre de 7.98 ou, en chiffre rond, 8.0.

2° Il faut tenir compte des matières acides qui existent dans le vin et qui viennent encore modifier le rapport théorique. Ainsi, un vin renfermant :

Alcool.	7°
Extrait.	8 gr. 7
Acidité (en SO^4H^2). .	6 gr.

Le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$ de ce vin est égal à 6.5. Un vin d'une telle composition peut se rencontrer dans les vins de la Loire-Inférieure, très employés en vinaigrerie. En admettant que 10 pour 100 des acides du vin disparaissent pendant l'acétification, il en restera 5 gr. 4, soit 6 gr. 6, calculés en acide acétique. L'acidité totale, évaluée en acide acétique, sera donc de 62.11 + 6.6 ou 68 gr. 67, et le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{extrait}}$ sera égal à 9.7.

3° Le rapport de l'acide acétique à l'extrait subit, pour des différences analytiques rentrant dans les limites de précision des méthodes, des variations qui lui enlèvent toute signification.

4° Dans l'établissement du rapport 4.9, on a admis que, pendant l'acétification, l'extrait éprouvait une perte de 10 pour 100 et l'alcool ou l'acide acétique, résultant de sa transformation, une perte de 15 pour 100. Or, d'après les données de Pasteur et les résultats obtenus dans la pratique, la perte est bien moins importante, ce qui augmente encore le chiffre du rapport. Ainsi, dans le cas précédent, le rapport passerait de 9.7 à 10.5.

5° Il faut remarquer aussi qu'il y a des vins blancs naturels dont le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$ est supérieur à 6.5, et qui donnent, de ce fait, des vinaigres dont le rapport $\frac{\text{acide}}{\text{extrait}}$ calculé est supérieur à 8.

En résumé, dit l'auteur, il est nécessaire de reprendre sur de nouvelles bases l'étude des caractères analytiques des vinaigres, et il serait intéressant de saisir de la question le Comité consultatif des arts et manufactures.

M. Quantin propose d'obliger les fabricants de vinaigre d'alcool à introduire dans l'alcool qu'ils emploient 1/2 gramme de phénolphtaléine par hectolitre. De cette manière, il serait toujours aisé de déceler la présence d'un vinaigre d'alcool dans son mélange avec du vinaigre de vin. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

L'acétylène, comme source de lumière, en polarimétrie.— M. H.W. WILEY (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 179). — L'auteur a employé le gaz acétylène, sous une pression de 30 pouces (0 m. 762) avec un débit de 0 lit. 25 au brûleur du polarimètre, à la minute. Les expériences ont été faites avec un polarimètre Schmidt et Haensch à pénombre et à double compensation. L'exactitude des lectures fut absolument parfaite, le champ de vision du polarimètre était très clair, même au point neutre.

Une solution de mélasse très colorée et fortement concentrée fut examinée, sans l'emploi d'autre agent clarifiant que le sous-acétate de plomb ou l'hydrate d'alumine, dans des tubes de 20 cm. et de 40 cm. L'ombre était parfaitement distincte et les lectures exactes à 1/10e de degré près.

Avec les autres sources de lumière, le champ de vision était absolument noir, aucune lecture n'était possible. L'acétylène,

donnant une lumière permettant de distinguer avec certitude la plus petite ombre et facilitant la lecture polarimétrique avec des solutions fortement colorées, opaques pour les autres lumières, rendra donc de grands services en polarimétrie. L'auteur propose aussi son application à la photographie et à la microphotographie. P. T.

Dosage électrolytique du mercure. — MM. F. SMITH et WALLACE. (*Journ. Amer. chem. Soc.*, 1896, p. 169). — Les auteurs ont cherché à doser, par voie électrolytique, le mercure à l'état de sulfure, dissous dans un sulfure alcalin, sans passer par l'intermédiaire du dérivé cyané, méthode qui avait été proposée par Smith.

Un échantillon de cinabre, distillé en présence de chaux, suivant la méthode classique, a donné 85.44 pour 100 de mercure.

Le même minerai, traité par la méthode électrolytique, a donné, au bout de trois heures, dans trois expériences successives, 85.37 — 85.29 — 85,40.

Le mode opératoire adopté et considéré comme le plus commode et le plus rapide par les auteurs est le suivant :

Le minerai est pesé dans une capsule de platine, dissous dans 20 à 25 cc. de sulfure de sodium (D = 1.12), étendus de 125 cc. d'eau, et électrolysé à la température de 70 degrés, avec un courant de 0.12 ampère pendant trois heures.

Pendant l'électrolyse, la capsule de platine doit être soigneusement couverte. P. T.

Dosage, dans les scories, de l'acide phosphorique par la méthode au citrate. — MM. W. MASCH et M. PASSON (*Zeits. für angew. Chem.*, 1896, p. 129). — Pour remplacer le dosage assez long par le molybdate, les auteurs recommandent le procédé suivant, qui permet de faire usage de la méthode au citrate et qui abrège par conséquent l'analyse.

Dans un ballon de 500 cc. à long col, ou dans une capsule de porcelaine, on verse 500 cc. de SO^4H^2, 15 cc. de AzO^3H et une goutte de mercure de la grosseur indiquée par Kjeldahl pour le dosage de l'azote, et on fait bouillir le tout jusqu'à disparition totale de la couleur du mélange.

Après refroidissement, on précipite le mercure en ajoutant 20 cc. d'une solution de sel ordinaire à 10 pour 100; on transvase, avec rinçage, dans un petit ballon de 200 cc. et on ajoute de l'eau jusqu'à la marque. A 100 cc. du filtrat, on ajoute 100 cc. de la solution ordinaire de citrate d'ammoniaque et, après complet refroidissement, 25 cc. de liqueur magnésienne. On procède ensuite comme dans le dosage ordinaire par le citrate. Dans ce

procédé, le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ne contient jamais de silice, ce qui a toujours lieu avec la méthode ordinaire, dans les scories très riches en acide silicique. Dans un tableau, les auteurs consignent les résultats comparatifs des deux méthodes. Le plus grand écart ne dépasse pas 2 mgr.

G. H.

Dosage de l'acide phosphorique dans la terre arable.—M. WILLIAMS (*Zeits. für angew. Chem.*, 1896, 15 mars). — On attaque l'échantillon d'abord par HCl (D = 1.115) que l'on maintient pendant dix heures à 100 degrés, puis, par une solution d'acide citrique à 1 pour 100 et une autre d'acide oxalique contenant 6 gr. 3 par litre, que l'ont fait agir pendant cinq heures à la température ordinaire. La matière organique peut être détruite par l'acide nitrique ajouté à la solution chlorhydrique à raison de 1 cc. de AzO^3H conc. pour 3 cc. de solution environ et évaporé ensuite à un très petit volume. La solution citrique et oxalique est évaporée à sec et le résidu traité également par AzO^3H employé par petites portions et avec précautions, jusqu'à oxydation totale de la matière organique.

On reprend ensuite par l'eau, et on pratique le dosage de P^2O^5 par la méthode au molybdate et titrage volumétrique du phosphomolybdate avec une liqueur alcaline normale (procédé Pemberton).

C. F.

Solution ammoniacale de nitroprussiate de sodium comme réactif de l'acide sulfhydrique libre.—M. H. KRAL (*Pharm. Centr.*, 1896, p. 17). — On se sert habituellement du papier à l'acétate de plomb pour déceler la présence de H^2S libre; on peut préparer un papier d'un très bon usage en imbibant du papier à filtrer d'une solution ammoniacale de nitro-prussiate de sodium. Il suffit de le présenter à l'ouverture du récipient où l'on suppose un dégagement de H^2S. On observe immédiatement, dans le cas de la présence de ce gaz, une coloration violette purpurine, très sensible encore, même en présence de traces extrêmement faibles d'hydrogène sulfuré.

C. F.

Réactif du cuivre. — M. JAWOROWSKI (*Pharm. Zeits. für Russl.*, 1896, p. 6.) — On ajoute au liquide à titrer un excès d'ammoniaque, puis une ou deux gouttes d'acide phénique; après avoir agité énergiquement, on laisse reposer pendant une demi-heure ou une heure. Suivant la quantité de cuivre, la solution se colore en bleu plus ou moins intense et finit par devenir trouble. En agitant avec de l'éther, la couche inférieure

reprend sa limpidité sans perdre sa couleur, et un dépôt foncé se forme à la base de la couche supérieure. D'après l'auteur, ce réactif serait d'une grande sensibilité. G. H.

Sur le perforateur. — M. VAN LEDDEN HULSEBOSCH (*Rev. pharm. des Flandres*, nov.-déc. 1895, et *Journ. de Pharm. d'Anvers*, janvier 1896). — Ce nouvel appareil est un extracteur pour l'épuisement des liquides par des dissolvants plus légers qu'eux. Il se compose de trois parties : le ballon C recevant le dissolvant, l'extracteur A contenant le liquide à épuiser et le refrigérant B.

On introduit le liquide à épuiser dans le récipient *b* en le versant par *a*. Le liquide ne doit occuper que le tiers ou le quart de ce récipient. On place le dissolvant (éther, benzine, éther de pétrole, etc.) dans le vase C et on chauffe celui-ci au bain-marie. Les vapeurs passent par *d* et *a* et se condensent dans le refrigérant. Le liquide s'écoule alors par A et traverse le liquide, en le « perforant », suivant l'expression de l'auteur. Lorsque le vase *b* est plein, le dissolvant s'écoule dans le ballon C.

APPLICATIONS DU PERFORATEUR

Dosage des alcaloïdes dans les extraits pharmaceutiques.

On prend 1 gramme d'extrait fluide ou 0.4 à 0.5 gr. d'extrait mou délayé avec 10 cc. d'eau. La solution est versée dans le perforateur ; on lave deux fois avec 2 cc. d'eau la capsule où l'on a effectué la solution, et on ajoute ces eaux de lavage à la solution de l'extrait. On place 10 cc. d'éther dans le ballon C. On chauffe légèrement au bain-marie. Dès que l'éther bout, on verse, par la refrigérant, 6 gouttes de soude caustique (D. = 1.33), 5 cc. d'eau et de l'éther en quantité suffisante pour qu'il s'en écoule une partie dans le petit ballon C. On laisse marcher ainsi l'appareil pendant deux heures, en évitant de chauffer trop fort. Ce temps écoulé, on évapore l'éther qui reste dans le ballon et on pèse. Le ballon C ayant été taré, on a, par différence, la quantité approximative d'alcaloïdes, que l'on dose exactement par titrage.

Dosage des alcaloïdes de l'écorce de quinquina.

On agite fortement, et à plusieurs reprises, un mélange de 3 gr. d'écorce finement pulvérisée, de 1 cc. 5 d'ammoniaque et

de 28 cc. 5 d'éther. Après un jour de contact, on pipette 10 cc. de solution claire ; on les introduit dans un vase de Berlin ; on ajoute 1 cc. d'acide chlorhydrique normal et 10 cc. d'eau. On évapore l'éther au bain-marie, on filtre la solution dans le perforateur à travers un tampon d'ouate hydrophile placé au fond d'un entonnoir. On a soin de vérifier que cette solution est acide. On lave le vase et le petit entonnoir à trois reprises différentes avec 3 cc. d'eau froide, et on « perfore » le liquide filtré pendant une heure, au moyen de l'éther. On enlève alors le ballon C et on le remplace par un nouveau ballon taré. On alcalinise la solution aqueuse par 2 cc. de soude normale diluée dans 3 cc. d'eau, et on « perfore » de nouveau pendant deux heures. On évapore l'éther, on sèche à 100 degrés et on pèse.

On obtient ainsi la quantité totale des alcaloïdes contenus dans 1 gr. de quinquina ; ces alcaloïdes sont cristallisés et à l'état de pureté.

Recherche de l'acide salicylique.

S'il s'agit d'un liquide alcoolique (vin, bière, cidre), on le débarrasse d'abord de l'alcool qu'il renferme, puis on en verse 15 à 20 cc. dans le perforateur, que l'on fait fonctionner avec de l'éther pendant environ trente minutes. Le liquide obtenu est versé dans un tube à réactifs sur de l'eau renfermant une trace de chlorure ferrique. On laisse évaporer l'éther. Si le liquide examiné renferme de l'acide salicylique, la couche aqueuse se transforme en violet à la partie supérieure.

M. Van Ledden Hulsebosch a réussi ainsi à déceler 1/100e de milligramme d'acide salicylique dans 25 cc. de vin.

Pour les solides, tels que gelées, on dissout une petite quantité de matière dans l'eau, puis on opère comme ci-dessus.

X. R.

Dosage de la caféine dans le thé. — M. Van Ledden Hulsebosch (*Pharm. Zeitg.*, 1895, p. 851). — 5 gr. de la poudre de thé séché sont mélangés à 1 gr. d'hydrate de chaux et 100 cc. d'eau, dans une fiole tarée d'Erlenmayer. On fait digérer pendant trois heures sur le bain-marie, on laisse refroidir et on parfait le volume avec de l'eau. On dissout 5 milligr. de carbonate de soude sec dans 50 cc. de liqueur filtrée, on filtre et on concentre le tout à environ 15 cc. Cette solution concentrée est mise dans le « perforateur » de M. Hulsebosch, la capsule est rincée avec un peu d'eau, et le tout « perforé » pendant trois heures avec de l'éther. L'alcaloïde, qui, après l'évaporation de l'éther, est d'une blancheur de neige, est séché à 100 degrés et

pesé. Le rendement, d'après la méthode de Herlant (1), était de 2.42 pour 100; celui d'après la méthode de Hulsebosch, de 2.58 pour 100.

L'auteur estime que cette méthode pourrait servir pour le dosage des alcaloïdes dans le café, le cacao et le kola.

B. M.

Analyse d'une météorite. — M. MÉLIKOFF (*Journal de la Soc. physico-chimique russe*, 1896, p. 114). — M. Mélikoff vient d'étudier la composition d'une météorite tombée aux environs de la petite ville de Tsnicène, en Russie. L'examen lui donna les résultats suivants : elle était extrêmement riche en silicates formés d'anorthite ($CaO, Al^2O^3, 2\ SiO^2$) et de bronzite (MgO, SiO^2). Les parties jaunes renfermées à l'intérieur de la météorite étaient formées de bronzite jaune. Le fer nickelé ne s'y trouvait qu'en quantité très faible, et le fer magnétique était réparti principalement dans l'enveloppe de la météorite, dont la composition centésimale était la suivante :

Silicates	Anorthite.	23.30	97.66
	Bronzite..	74.36	
Fer chromé			0.56
Fer sulfuré			1.32
Fer nickelé			0.32
Acide phosphorique			0.08
			99.94

F. S.

Recherche de l'ivraie dans les farines. — MM. WAGNER et GINSBERG (*Journal de la Soc. physico-chimique russe*, 1896, p. 115.) — MM. Wagner et Ginsberg, en étudiant les diverses réactions proposées par Petermann pour la détermination de l'ivraie dans les farines, sont arrivés aux conclusions suivantes : La seule réaction caractéristique de la « saponine » et par suite de l'ivraie, qui en contient, serait la coloration qu'elle prend sous l'influence de SO^4H^2, coloration d'abord rouge, puis d'un beau violet. Les autres réactions produites sur les extraits de farine et indiquées comme permettant de caractériser l'ivraie sont communes aux extraits de farine pure. Les auteurs insistent aussi sur la saveur faible d'abord, puis âcre et brûlante des extraits de farine contenant de l'ivraie. Ces essais ont été faits avec des farines de froment moulu au laboratoire et sur ces mêmes farines additionnées d'ivraie.

(1) La méthode de Herlant consiste à faire macérer le mélange de thé et de chaux dans une solution de benzoate de soude à 5 pour 100. On élimine ensuite la chaux par le carbonate de soude, puis on épuise la liqueur filtrée par le chloroforme.

M. Konovaloff, dans le même journal, p. 115, fait observer avec juste raison que la farine souillée d'ivraie est très facilement reconnaissable au microscope. F. S.

Analyse commerciale des glucoses employés en brasserie. — M. V. DENAMUR (*Bull. Assoc. belge des Chim.*, mars 1896, p. 341). — Dans cette analyse, on se propose de doser la teneur en humidité ou le rendement en glucose sec et la partie infermentescible.

On pèse dans un vase taré 20 gr. de glucose. On complète avec l'eau distillée, pour avoir un poids net de 200 gr. On dissout bien la matière; on agite et on filtre. On prend le poids spécifique de la solution avec un picnomètre, à la température de + 17 degrés. On cherche dans les tables de Balling l'extrait sec correspondant à la densité trouvée. En multipliant ce chiffre par 10, on a la matière contenue dans 100 gr. du glucose analysé. En soustrayant de 100, on a l'humidité pour 100.

Pour déterminer la partie infermentescible du glucose, on pèse, dans un flacon d'Erlenmayer taré, 100 gr. de la solution sucrée; on y ajoute 1 ou 2 gr. de levure pressée; on met sur le flacon un bouchon d'ouate; on agite pour délayer la levure et l'aérer; on met alors à l'incubateur à 25-30 degrés centigrades.

Après la fermentation, on filtre; on lave le vase et le filtre; on replace le liquide filtré dans le flacon d'Erlenmayer et on évapore au bain de sable ou sur un carton d'amiante, jusqu'au volume de 50 à 75 cc., pour chasser complètement l'alcool. On laisse refroidir, on complète à 100 gr. avec de l'eau; on mélange et on prend la densité du liquide au picnomètre à + 17 degrés. Les tables de Balling permettent ensuite de calculer la matière infermentescible.

4 échantillons de glucose ont donné, par ce procédé, les résultats suivants :

	Humidité.	Extrait sec total.	Matière infermentescible.
Glucose massé I. . . .	21.523	78.477	30.970
— II. . . .	25.734	74.266	31.060
— III. . . .	23.131	77.869	29.592
Glucose en sirop très épais.	14.854	85.146	38.062

X. R

Dosage de la lactose dans le lait et recherche du poids spécifique du sérum. — ED. VON RAUMER et ED. SPATH (*Zeits. für angew. Chem.*, 1896, p. 46). — Les auteurs constatent que l'analyse du lait a été considérablement abrégée par les méthodes qui permettent de déterminer l'extrait sec d'après le poids spéci-

fique du lait et d'après sa teneur en matières grasses. Le dosage des matières grasses a été simplifié lui-même par le procédé de Gerber, qui tend à remplacer l'analyse pondérale et surtout la méthode aérométrique de Soxhlet. Mais ces analyses rapides sont nécessairement incomplètes et elles deviennent impraticables lorsqu'il s'agit d'un lait coagulé. Dans ce cas, le dosage exact de l'extrait sec et des matières grasses devient impossible, et l'analyse ne peut être basée que sur le poids spécifique du sérum et sur la teneur en lactose. On admet généralement que le poids spécifique du sérum est au minimum 1.0270 ; les auteurs croient qu'il y a lieu d'abaisser cette limite, et ils citent les chiffres de 1.0265 et même 1.0235 (ce dernier dans un lait anormal).

Le mode de préparation du sérum, que les auteurs recommandent pour sa simplicité et son exactitude, est celui-ci :

Dans un gobelet pesant, avec une baguette de verre, environ 60 gr., on verse de 200 à 250 cc. de lait, et on pèse le tout sur une balance sensible à 0 gr. 005. On ajoute 2 cc. d'acide acétique, et on fait chauffer le tout au bain-marie pendant une demi-heure environ. Après refroidissement, on ramène au poids initial, en ajoutant de l'eau, goutte par goutte, à l'aide d'une pipette ; on mélange intimement et l'on verse sur un filtre à plis. Les premières gouttes sont ordinairement troubles et doivent repasser sur le filtre.

Si le sérum n'était pas d'une limpidité parfaite, on prendrait une quantité déterminée du filtrat, que l'on additionnerait d'un peu d'argile en suspension dans l'eau, et on chaufferait à nouveau. De cette façon, on obtiendrait du sérum très limpide. La détermination du poids spécifique se fait par le pesage direct dans un picnomètre d'une capacité de 50 cc.; c'est le seul moyen d'obtenir des indications d'une exactitude absolue jusqu'à la quatrième décimale. La reconstitution par l'eau du poids primitif est indispensable, même si le gobelet avait été recouvert d'un verre de montre ou si la durée du chauffage avait été moins longue.

La deuxième base de l'analyse d'un lait coagulé réside dans le dosage de la lactose. Il se fait dans le sérum préparé selon les indications qui précèdent.

Quand on fait ce dosage dans le lait lui-même, on verse 500 cc. de ce liquide dans un ballon de 500 cc., et on ajoute 400 cc. d'eau, 10 cc. de la liqueur cuprique de Fehling (exempte de sel de Seignette) et 3.9 à 4.2 cc. de solution normale de soude ; on complète avec l'eau jusqu'à 500 cc., et, après avoir agité énergiquement, on verse sur le filtre à plis. Ce liquide ne doit pas avoir de réaction alcaline, mais il doit contenir tant soit peu de sulfate de cuivre.

Pour opérer sur le sérum de lait, on procède de la même manière; mais, dans ce dernier cas, le dosage de la lactose est supérieur de 0.1 à 0.2 pour 100. G. H.

Caractères de l'acétanilide. — M. Ch. PLATT (*Journ. Amer. chem. Soc.*, 1896, p. 142). — Les divers caractères énoncés ci-dessous permettront de distinguer facilement l'acétanilide de ses deux congénères, l'antipyrine et la phénacétine.

L'acétanilide se présente sous la forme d'une poudre cristalline, blanche, neutre, sans saveur, produisant une légère sensation de brûlure sur la langue.

Sur la lame de platine, elle se volatilise sans résidu et brûle avec une flamme jaune.

A 15 degrés, elle est soluble dans 190 pour 100 d'eau froide et 5 pour 100 d'alcool.

Action des principaux réactifs. — *Acide azotique.* — Elle se dissout facilement en un liquide incolore à froid, devient graduellement verdâtre, puis jaune, enfin rouge avec formation d'aiguilles rouges. La solution rouge a l'odeur de la nitrobenzine.

Acide azotique dilué. — Se dissout lentement à froid, avec séparation de globules huileux.

Acide sulfurique concentré. — Donne une solution incolore à chaud et à froid. Au bout de quelque temps, prend une légère teinte rose ou brune. Avec un excès d'acétanilide, cette couleur se développe rapidement, puis il se forme des touffes d'aiguilles cristallines et la solution, graduellement, se décolore.

Acide sulfurique et bichromate de potasse. — La solution sulfurique, traitée par quelques gouttes de bichromate, devient vert sombre.

Acide chlorhydrique. — Se dissout facilement à chaud et n'est pas reprécipitée par addition d'eau.

Acide chlorhydrique et permanganate. — La solution chlorhydrique, additionnée d'un fragment de permanganate, devient vert olive, puis brun acajou.

Acide chlorhydrique et acide chromique. — La solution chlorhydrique, diluée et traitée avec une solution faible d'acide chromique, donne une coloration jaune verdâtre, puis vert sombre. La potasse, dans ce liquide, produit un précipité bleu.

Acide chlorhydrique et brome. — La solution chlorhydrique, additionnée d'un excès d'eau bromée, donne un précipité blanc jaunâtre abondant, qui, au microscope, offre l'aspect d'un lacis de fines aiguilles enchevêtrées.

Potasse. — L'acétanilide en poudre, chauffée avec la soude ou la potasse, émet l'odeur caractéristique de l'aniline.

Acide sulfurique et nitrate de soude. — Mélangée avec du nitrate de soude et projetée sur l'acide sulfurique concentré, il se produit une belle coloration rouge.

Perchlorure de fer. — Une solution aqueuse d'acétanilide, saturée à froid, ne donne aucun changement de coloration avec Fe^2Cl^6, contrairement à l'antipyrine, qui offre une coloration rouge foncé.

Chlorure de zinc. — Chauffée à 270 degrés avec son poids de $ZnCl^2$, l'acétanilide donne de la flavaniline, substance jaune à fluorescence verte.

P. T.

Décisions prises par la Société des chimistes analystes suisses au Congrès de Neufchâtel *(suite)*.

EXAMEN ET APPRÉCIATION DU THÉ.

On comprend, sous le nom de *thé*, les feuilles de l'arbuste chinois nommé arbre à thé (*Thea chinensis*). Lorsque ces feuilles sont desséchées directement, on obtient le *thé vert*, dont la coloration est due à la chlorophylle qui reste en certaine proportion; mais, si la dessiccation est précédée d'une fermentation, on a alors le *thé noir*.

Les thés de fine qualité sont constitués, autant que possible, par des jeunes feuilles, souvent encore à l'état de bourgeons; ceux de qualités inférieures contiennent, en proportion variable, des feuilles adultes, à l'état de développement complet, et des pétioles. La falsification consiste en l'addition de feuilles étrangères et aussi de feuilles de thé déjà épuisées; souvent le thé vert est coloré artificiellement.

Analyse. — L'examen morphologique et microscopique pratiqué sur les feuilles détrempées ; le dosage des cendres et de leur partie soluble dans l'eau; celui de l'humidité et de l'extrait aqueux; enfin, la recherche des matières colorantes artificielles pour le thé vert : tels sont les essais qu'il y a lieu de pratiquer constamment. L'extrait aqueux est obtenu indirectement en portant à l'ébullition, pendant vingt minutes, 5 gr. de thé avec 500 cc. d'eau ; le résidu est bien lavé, séché et pesé ; on retranche, du chiffre représentant la perte de poids, l'eau d'hydratation, et le reste constitue l'extrait aqueux du thé séché à l'air.

On peut constater la présence de feuilles déjà épuisées en pratiquant le dosage de la théine, d'après la méthode de Hilger, modifiée par Vité : 5 gr. de poudre de thé sont traités, à trois

reprises, pendant une heure, par 300 cc. d'eau; les liqueurs sont réunies et évaporées au quart de leur volume primitif, sans avoir été filtrées, ni passées à l'étamine; on ajoute ensuite, à chaud, de l'oxyde de plomb fraîchement précipité et du sable grossier convenablement lavé; le mélange est porté à sec au bain-marie, puis épuisé pendant trois heures, dans un appareil à extraction, au moyen du chloroforme; on distille celui-ci, et le résidu est dissous dans l'eau chaude. La solution aqueuse est placée dans une capsule tarée, évaporée au bain-marie et séchée à 100 degrés, sans dépasser cette température : le résidu obtenu est pesé comme théine.

En basant le calcul sur la substance séchée à l'air, un thé de bon aloi contient 30 à 40 pour 100 d'éléments solubles dans l'eau; quand l'extrait aqueux est inférieur à 25 pour 100, il y a lieu de soupçonner l'addition de thé déjà épuisé. La proportion normale des cendres est de 5 à 6.4 pour 100, dont 3 pour 100 solubles dans l'eau; la teneur en théine, qui est extrêmement variable, doit néanmoins ne jamais tomber au-dessous de 1 pour 100.

(*A suivre.*) C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Annales de l'Institut colonial de Marseille, publiées sous la direction de M. Ed. Heckel, 3e année, 2e volume (1895). *Prix : 10 francs.* — Ce volume des Annales renferme cinq travaux importants, qui contiennent, en outre d'études botaniques et thérapeutiques, des documents très intéressants sur la composition chimique des plantes dont elles font l'objet:

— Contribution à l'étude du *Robinia nicou*, par M. E. Geoffroy. La partie chimique est relative à l'étude du principe actif: la nicouline, dont l'action physiologique a fait ensuite l'objet de nombreuses expériences. Le travail est accompagné de planches et de tracés physiologiques.

— Contribution à l'histoire botanique, thérapeutique et chimique du genre *Adansonia*, par M. le Dr Ch. Gerber.

— Sur le *Quassia africana* et le *Pancovia* Heckel, par M. le Dr Claudel. En étudiant le principe amer retiré de cette plante, l'auteur a été amené à le considérer comme très voisin, sinon identique, à la quassine.

— Sur le *Bakis* (*Tinospora bakis*) et le *Sangol* (*Cocculus leacba*), par MM. Ed. Heckel et Schlagdenhauffen. L'étude chimique très détaillée de la racine de bakis a permis aux auteurs de constater qu'elle se rapproche de la racine de colombo. Elle contient plus de *colombine* que cette dernière et renferme, en outre, deux alcaloïdes azotés: la *sangoline*, dont la présence a été signalée par les auteurs dans le bois de sangol, et la *pélosine*, découverte par Wiggers dans la racine du *Pareira brava.* La racine de bakis ne renferme pas de berbérine.

Le bois de *sangol* renferme, comme principes actifs, la *sangoline*, la *pélosine* et la *colombine*.

— Étude sur le *Psidium* (goyavier), par M. Khouri. Les feuilles du psidium renferment un tannin spécial désigné par l'auteur sous le nom d'acide psiditannique. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Concours international pour un procédé d'essai des superphosphates d'os.

La Fédération italienne des Syndicats agricoles a constaté que les superphosphates d'os sont souvent additionnés de quantités variables de superphosphates minéraux, de superphosphates de cendres d'os, de superphosphates concentrés ou précipités, etc.

La Fédération, dans le but de remédier à cette fraude, organise un *Concours international* pour un mémoire concluant à la découverte d'un moyen efficace, simple et peu coûteux permettant de découvrir les falsifications ou les altérations des superphosphates d'os par les autres superphosphates.

Le prix est de 1,000 FRANCS EN OR, déposés actuellement à la Banque d'Italie.

Les mémoires, sous pli cacheté, doivent être envoyés, avant le 31 août 1896, à la Direction de la Fédération [Uffizio direttivo della Federazioni dei Consorzi agrari, à *Piacenza* (Italia)].

Nous annonçons le décès de Jules Lefort, membre de l'Académie de médecine (section de pharmacie) et de la Société de pharmacie de Paris, chevalier de la Légion d'honneur, dont les funérailles ont eu lieu le 9 avril dernier. Lefort, né en 1819, fut attiré de bonne heure par les sciences physico-chimiques; il s'adonna à la pharmacie, mais il abandonna bientôt la pratique professionnelle, pour se livrer exclusivement à des recherches scientifiques. En outre d'une collaboration active au *Journal de pharmacie et de chimie*, à la rédaction duquel il était attaché, il se voua de préférence à l'étude de la chimie des eaux minérales; il publia, entre autres travaux de chimie pure ou appliquée, un *Traité de chimie hydrologique*, un ouvrage intitulé : *Chimie des couleurs pour la peinture à l'eau et à l'huile*, et il prit une part considérable à l'élaboration du *Dictionnaire général des eaux minérales et d'hydrologie médicale*.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un chimiste expérimenté, bon analyste et au courant de la fabrication des vernis, demande une situation, exellentes références.

S'adresser à M. Schlumberger, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil (Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

7153. — Paris. Impr. Éd. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Titrage industriel de l'acide tartrique ;

Par M. le docteur CARLES.

Un article publié récemment par M. H. de Rochefontaine, dans les *Annales de chimie analytique* du 15 janvier 1896, sur le *dosage de l'acide tartrique total dans les tartres bruts et dans les lies*, nous a rappelé que, depuis plusieurs années, nous avions dans nos cartons un article sur le même sujet.

Nous le publions ci-après :

Le commerce des lies de vin et des basses matières tartreuses se fait, en France, sur deux bases différentes (1) :

1° Sur la proportion de cristaux de tartre que ces matières premières donnent à la cristallisation, selon le procédé dit de la casserole (2) ;

2° Sur la proportion d'acide tartrique total qu'elles renferment.

Les tartriers qui raffinent d'après les anciens procédés sont surtout fidèles au premier mode d'essai, qui les renseigne assez exactement sur la valeur des lies, du moins lorsque la matière première contient tout l'acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse. Lorsqu'au contraire, pour des causes fort multiples, le bitartrate de ces lies est uni à du tartrate de chaux, la méthode de la cristallisation est infidèle, et les raffineurs arriérés abandonnent à de plus habiles ou à une industrie voisine, une matière première qui serait souvent fort rémunératrice. Les habiles sont ceux qui, avec les principes que nous leur avons donnés (3), savent convertir ce tartrate de chaux en bitartrate de potasse. Les industries voisines sont les fabriques d'acide tartrique, qui, le plus souvent, sans raffinage préalable, traitent directement les lies, pour en séparer tout l'acide tartrique en bloc, et sans s'inquiéter de la forme chimique sous laquelle cet acide s'y trouve.

Ainsi, des trois catégories d'acquéreurs des basses matières tartreuses, la première n'envisage que l'acide tartrique à l'état de bitartrate cristallisable ; la deuxième a besoin de connaître séparément l'acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux ; la troisième ne s'occupe que de l'acide tartrique total.

(1) Dans certaines raffineries de tartre d'Amérique, pour des causes particulières, on ne s'intéresse qu'à la richesse des matières tartreuses en bitartrate de potasse. Pour la déterminer, on soumet ces matières à une méthode américaine dénommée : *actual essai*. Ce procédé, quoique très long, est fort exact. Si nous ne le publions pas, c'est parce que nous n'y sommes pas autorisé par la personne qui nous l'a confié.

(2) Voir *Les dérivés tartriques du vin*, par le docteur P. Carles, page 15. Chez MM. Féret et fils, éditeurs, à Bordeaux.

(3) Voir *loco citato*, page 20.

Depuis que les fabriques d'acide tartrique se sont multipliées, c'est surtout vers elles que s'acheminent les lies formées des combinaisons mixtes d'acide tartrique, et, comme toutes les ventes de ces matières ont pour base leur titre en acide tartrique total, il s'ensuit que les procédés de dosage de cet acide tartrique total prennent chaque jour plus d'importance.

Nous avons décrit ailleurs (1) les méthodes principales en usage dans les laboratoires spéciaux, méthodes qui changent plus souvent de nom que de principe, car toutes arrivent à séparer et doser l'acide tartrique, soit à l'état de bitartrate de potasse insoluble dans l'alcool, soit à l'état de tartrate de chaux.

Parmi ces méthodes en usage, il en est une que nous n'avons pas décrite, parce que nous ne la connaissions pas alors, mais qui a pris depuis une certaine importance, parce qu'on cherche à l'imposer, dans le bassin de la Méditerranée, à tous les vendeurs de lies. C'est le procédé dit *marseillais*. Comment s'exécute ce procédé en principe et en détail? Nul ouvrage technique ne l'indique, et, quand on le demande aux diverses maisons désignées pour le connaître et l'appliquer, on reçoit généralement des réponses évasives et discordantes. Avec de la persévérance et même un peu de ténacité, nous sommes arrivé cependant à connaitre cette méthode en détail. Nous allons la décrire dans ses parties essentielles, la commenter et démontrer qu'elle est toujours préjudiciable aux vendeurs.

Procédé marseillais.

1re *partie. — Attaque de la matière.* — Sur un échantillon moyen, bien moulu, prélevez 50 gr. de lies, et, à l'aide d'un agitateur de verre, délayez-les dans une capsule de porcelaine de 1 litre avec 100 cc. d'acide chlorhydrique pur; agitez de temps en temps pendant une heure; certaines lies, très gommeuses, réclament un séjour plus prolongé, et c'est là généralement un signe de mauvaise qualité. On reconnaît que la dissolution set complète lorsque les granulations ne sont plus sensibles sous l'agitateur; on ajoute alors, suivant la richesse de la lie, de 15 à 25 gr. de carbonate de chaux précipité ou de blanc d'Espagne: les additions de cette poudre doivent être de 3 à 4 gr. au plus chaque fois, parce qu'il se produit aussitôt une mousse considérable qu'il faut abattre avec l'agitateur; lorsqu'il ne se produit plus d'effervescence, on écrase les grumeaux et on délaie la bouillie avec 250 cc. d'eau, et on attend cinq à six minutes.

2e *partie. — Filtration.* — La bouillie précédente est versée sur un filtre placé dans un entonnoir de verre, et le liquide est recueilli dans une fiole; on repasse les premières portions écoulées, qui serviront, s'il y a lieu, pour rincer la capsule.

(1) Voir *loco citato.*

La facilité avec laquelle filtre le liquide et sa limpidité sont un indice de bonne qualité des matières essayées.

3e *partie. — Saturation de la liqueur.* — On mesure 200 cc. du liquide filtré ; on les verse dans un vase à précipité à bec ou dans une capsule de porcelaine de 300 cc. environ, et pendant que, d'une main, on l'agite sans cesse avec une baguette de verre, on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte de l'autre main, jusqu'à virement de la couleur du liquide ou jusqu'à ce qu'il ne rougisse plus le papier de tournesol. A ce terme, on ajoute de l'acide acétique, jusqu'à acidité complète au tournesol, et on abandonne le tout pendant quatre à cinq heures.

4e *partie. — Lavage et récolte du précipité.* — A la limite fixée, on étale, dans un petit entonnoir de capacité voulue, un petit filtre de 1 gr. 50 ou 2 gr.; on prend note de sa tare exacte ; après quoi, sans agiter le dépôt, on décante sur le papier tout le liquide surnageant. On ajoute environ 50 gr. d'eau sur le tartrate ; on agite et on décante sur le filtre, un peu brusquement cette fois. Enfin, on répète trois, quatre ou cinq fois la même opération, en diminuant chaque fois la quantité d'eau, de façon à faire passer tout le tartrate de chaux sur le filtre ; on laisse égoutter, en frappant légèrement sur les flancs de l'entonnoir.

5e *partie. — Dessiccation et pesée.* — En dépit des apparences contraires, cette partie de l'opération est peut-être la plus délicate ; nous dirons plus loin pourquoi. Généralement, on conseille de chauffer modérément une plaque ou capsule métallique de cuivre, de plomb ou de nickel, de la recouvrir de une ou deux feuilles de papier, destinées à éviter les pertes, et d'étaler dessus le filtre plein de tartrate essoré. On estime que ce dernier est sec lorsqu'il n'adhère plus à la baguette avec laquelle on l'écrase ; on pèse alors le tartrate ; on déduit la tare du filtre, et, pour avoir le poids de l'acide tartrique total, dit aussi *acidité totale,* on double le résultat obtenu.

Exemple :

Poids brut du tartrate recueilli. . . .	13 gr. 50
Tare du filtre.	1 gr. 50
Poids net du tartrate de chaux. . . .	12 gr. »

12 × 2 = 24. C'est-à-dire que la matière tartreuse essayée contient 24 pour 100 d'acide tartrique total.

Critique du procédé marseillais. — 1° *Attaque.* — Nous désapprouvons l'emploi de l'acide chlorhydrique concentré à 23°, qui dissout moins bien les combinaisons tartriques que l'acide à 20°, et qui, de plus, a l'inconvénient de donner ultérieurement naissance à une grande quantité de chlorure d'ammonium, lequel retient du tartrate de chaux en dissolution, ce qui tend à affai-

blir les résultats. Nous estimons qu'on se trouverait mieux de diminuer de moitié la proportion d'acide chlorhydrique et de la remplacer par autant d'eau, car l'acide chlorhydrique à 20° étendu dissout plus que son poids de tartrate. En d'autres termes, on se rapprocherait mieux des traitements d'usine, on dissoudrait mieux et plus vite un mélange de 50 gr. de tartrates divers avec 50 gr. d'acide pur et 100 gr. d'eau, mélange auquel on ajouterait ultérieurement 200 cc. d'eau.

2° *Carbonate de chaux.*— Lorsqu'il est pur, il en faut 53 gr. pour convertir 100 gr. de bitartrate en tartrate de chaux ; comme on opère sur 50 gr. de matière première, $\frac{53}{2}$ ou 26 gr. 5 seraient nécessaires, si l'on avait affaire à du bitartrate pur ; 20 gr. seront donc généralement suffisants. Nous ne voyons aucun avantage à mettre le carbonate de chaux sur la bouillie concentrée ; ce mélange est même souvent impossible ; en ajoutant la totalité de l'eau avant le carbonate de chaux, la dissolution est plus assurée et la mousse moins volumineuse et moins persistante.

3° *Saturation.* — L'auteur de la méthode conseille d'ajouter l'ammoniaque à froid. Cette manœuvre est plus facile, mais elle est lente et donne un tartrate très fin, volumineux, spongieux, difficile à laver et à dessécher.

En opérant sur une liqueur chaude, et même maintenue bouillante au bain-marie, tous ces inconvénients sont évités ; les cristaux sont plus gros, beaucoup plus vite secs et d'un rendement généralement supérieur.

4° *Dessiccation.* — Nous avons démontré (1) que, contrairement à l'assertion des auteurs, il *est indispensable de dessécher le tartrate de chaux au-dessous de* 55 *degrés.* L'emploi de l'étuve ne peut donc être remplacé par tout autre système plus simple ou plus rapide, sauf l'exposition au grand air ou au soleil. Au-dessus de 55 degrés, le tartrate de chaux perd de l'eau normale, de l'eau de constitution ; entre 80 et 90 degrés, il en perd 7 pour 100 ; à 100 degrés, il en perd 9 pour 100. Par conséquent, le résultat véritable trouvé à l'analyse sera diminué de 7 à 9 pour 100, suivant qu'on aura desséché le tartrate de chaux de 60 à 100 degrés. Dans l'exemple précédent, le rendement serait descendu de 24 au-dessous de 22.

On verra plus loin que cette méthode, malgré toutes les précautions prises, donne constamment des *résultats trop faibles.* C'est là peut-être une des causes pour lesquelles elle est préférée par les acheteurs.

5° *Calculs.* — Il faut reconnaître que la simplicité des calculs n'est pas moins séduisante pour les deux parties intéressées.

(1) Voir *loco citato.*

Est-elle conforme à la vérité ? Pour s'en rendre compte, il n'y a qu'à suivre les proportions de matière que nous avons successivement mises en œuvre.

Rappelons que nous avons opéré sur 50 gr. de matière, que nous les avons délayés dans 350 cc., et que, sur le produit filtré, nous avons prélevé 200 cc. En multipliant, avec ces données, le résultat par 2, c'est comme si nous avions agi sur 100 gr. de matière première, 700 cc. de liqueur et prélevé 400 cc. de liqueur d'épreuve.

Or, il est facile de calculer que 400 cc. de liquide correspondent à 57 gr. de lies, et, puisque l'expérience nous a appris qu'ils avaient fourni 24 gr. de tartrate de chaux, nous poserons la proportion suivante :

Si 100 gr. de tartrate de chaux renferment 57 gr. 69 d'acide tartrique (1),

24 gr. de tartrate de chaux renfermeront $\frac{57.69 \times 24}{100} = 13$ gr. 84 d'acide tartrique.

Mais ces 13 gr. 84 ont été fournis par 57 gr. de lies ; par conséquent 100 gr. de lies $= \frac{13.84 \times 100}{57} = 24$ gr. 28.

On voit que la simplicité du calcul primitif est justifiée ; mais, en comparant expérimentalement les résultats de cette méthode avec ceux de la suivante, nous verrons le crédit qu'elle mérite.

(*A suivre.*)

Détermination du pouvoir calorifique des combustibles;

Par M. Ed. GOUTAL.

La détermination de la quantité de chaleur susceptible d'être dégagée par la combustion des anthracites ou des houilles a toujours intéressé l'industriel et le métallurgiste, qui ne cessent de demander aux chimistes des renseignements précis permettant de les guider dans le choix de leurs combustibles.

Les chimistes exécutent des dosages très exacts de soufre, cendres, humidité; ils déterminent avec soin les proportions de coke et de matières volatiles, donnent même une appréciation que la méthode de Richter, modifiée légèrement par M. Campredon, leur permet de fournir sur le pouvoir agglutinant du coke formé dans la calcination; mais à cela se bornent les indications pour lesquelles l'accord entre divers expérimentateurs peut être considéré comme satisfaisant. Dès qu'ils essayent de fixer un chiffre, dans le but de donner une idée même approximative du pouvoir calorifique d'un combustible quelconque, le doute et

(1) Voir *loco citato*, page 58.

l'incohérence règnent victorieusement sur des résultats semblant fournis par le pur hasard, tellement ils présentent d'irrégularités, tellement ils sont contradictoires, accusant des écarts de 10 à 15 pour 100, suivant les laboratoires qui les ont pu fournir à l'aide de méthodes d'une diversité désespérante et d'une inexactitude plus désespérante encore.

Frappé des conséquences fâcheuses d'une telle inexactitude, nous avons cru utile d'étudier comparativement les principales formules ou méthodes empiriques préconisées jusqu'à ce jour dans le but de fixer, par le calcul, la puissance calorifique des charbons, en nous basant, d'une part, sur les déterminations faites à l'École des mines, avec tant d'exactitude, par M. Mahler, dans l'excellent calorimètre qui porte son nom ; d'autre part, sur les analyses que nous avons nous-même effectuées concurremment.

Nos conclusions, déjà publiées dans la *Revue de Chimie industrielle* du 15 mars 1896, n'ont fait que contrôler et généraliser l'opinion formulée en 1893, à la suite du travail de M. Mahler (1), à savoir qu'au point de vue scientifique, on ne peut concevoir, dans l'état actuel des connaissances sur la question, une formule générale reliant rigoureusement à leur composition le pouvoir calorifique des combustibles. L'exactitude absolue ne peut être obtenue que par l'emploi du calorimètre, qui fournit seul des résultats indiscutables. Tout dernièrement, M. Scheurer-Kestner, en une étude très complète et très documentée (2), a exposé des idées analogues, rejetant d'une façon systématique toute espèce de formule et ne considérant comme exacts que les résultats fournis par le calorimètre.

Mais, à côté de l'exactitude scientifique, il faut tenir compte des données approximatives dont l'industriel peut se contenter; tout le monde n'a pas un calorimètre à sa disposition ; la manœuvre de cet appareil, si simple soit-elle, est toujours un peu délicate ; son prix d'achat, relativement élevé, n'est pas abordable pour tous les laboratoires; il semble donc qu'une formule, basée sur des données faciles à obtenir et donnant, en dehors du calorimètre, des résultats suffisamment exacts pour la pratique industrielle, serait capable de rendre quelques services.

Partant de cette idée, nous avons passé en revue la plupart des méthodes basées sur la composition chimique des combustibles, et nous donnons, dans le tableau ci-contre, quelques-uns des résultats auxquels elles nous ont conduit :

(1) *Contribution à l'étude des combustibles*, par P. Mahler, 1893, chez M. Baudry, éditeur.

(2) *Pouvoir calorifique des combustibles*, par Scheurer-Kestner, 1896, chez M. G. Masson, éditeur.

NOMS DES COMBUSTIBLES	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Eau hygroscopique.	Cendres.	Matières volatiles.	Carbone fixe.	Puissance calorifique d'après l'essai à la litharge.	Formule de M. Scheurer-Kestner. $8080\,C + 34500\,H$	Formule de M. Cornut $8080\,Cf + 11214\,Cv + 34500\,H$	Formule de M. Ser. $26880\left(\frac{C}{3} + H\right)$	Formule de M. Malher. $\frac{34500\,H + 8140\,C - 3000\,(O + Az)}{100}$	Formule de O. Gmelin [100−(eau+cendres)]80−C+H² O	Formule Dulong $8080\,C + 34500\left(H - \frac{O}{8}\right)$	8150 Cf + A mat. volat.	Puissance calorifique déterminée directement.
								Calor.	Calor.	Calor.	Calor.	Calor.	Calor.	Calor.	Calor.	Calor.
Anthracite de la Mure (Grande Couche). . .	86.56	1.37	2.97	4.70	4.40	2.50	87.40	7765	7467	—	—	7429	7216	7339	7448	7463
— de Pensylvanie.	86.45	2 »	2.20	3.45	5.90	2.75	87.90	7810	7675	8101	8279	7661	7231	7581	7494	7484
Houille anthraciteuse de Commentry	84.90	2.90	5 »	1.80	5.40	3 »	89.80	8015	7860	8593	8386	7760	7431	7647	7709	7850
— — de Kebao (Tonkin) . .	85.75	2.74	3.26	2.80	5.45	4.80	87 »	»	7874	—	8419	7828	7355	7732	7712	7773
— — de Grand-Combe . . .	84.10	3.63	4.27	0.80	7.20	5.40	86.60	»	8048	—	—	7970	7363	7864	7760	7850
— — de Blanzy (Ste-Barbe) .	82.75	2.92	6 23	1.80	6.30	5.50	86.40	»	7760	—	—	7557	7359	7425	7757	7773
— — du Creuzot.	89.40	3.65	3.65	1.80	1.50	10.10	86.60	8592	8483	9389	8991	8427	7743	8259	8371	8404
Houille demi-grasse d'Aniche.	86 »	4.20	5.20	0.60	4 »	11.60	83.80	8212	8398	—	—	8293	7634	8173	8339	8426
— — de Grand-Combe . . .	87.20	4.25	4.25	0.50	3.80	12.30	83.40	»	8512	—	—	8437	7658	8329	8396	8371
— — de Roche-la-Molière. .	85.70	4.20	5.20	0.90	4 »	13.30	81.80	8325	8373	—	8808	8269	7611	8149	8397	8417
Houille grasse de Lens (fosse n° 8), ...	87.70	4.70	5 »	1 »	1.60	19 »	78.40	8406	8707	10087	9120	8610	7796	8494	867[illegible]	8614
— — de Roche-la-Molière.	85.60	4.60	5.10	1.40	3.30	19.70	75.60	8207	8504	»	»	8401	7630	8283	8525	8482
— — de Saint-Etienne, Treuil. . .	84.50	4.80	5 40	1.30	4 »	19.70	75 »	»	8484	10914	8859	8372	7581	8252	8476	8392
— — de Carmaux	85.20	4.75	7.45	1.20	1.40	20 »	77.40	»	8523	»	»	8350	7797	8202	8300	8380
— — d'Anzin	83.75	4.40	5.75	1.10	5 »	20.20	73.70	7846	8285	»	»	8163	7517	8037	8026	8051
Houille à gaz de Béthune	82.40	5.10	7.20	1.20	4.10	28.80	65.90	»	8453	»	»	8250	7581	8107	8250	8210
— — de Lens (veine Dusouich) . . .	83.75	5.20	7.05	1 »	3 »	29.60	66.40	»	8561	»	»	8400	7684	8257	8371	8395
— — de Firminy	81.30	5.30	8.60	1.20	3.60	30.60	64.60	7893	8397	»	8709	8186	7621	8025	8172	8161
— — de Montrambert	81 30	5.30	9.50	0.90	3 »	32.90	63.20	7974	8397	10635	8719	8160	7692	7983	8276	8268
— — de Montvicq	76.30	5.10	9.50	4.10	4.50	34.10	56.30	»	7925	»	»	7685	7337	7511	7747	7798
— — de Commentry.	80.20	5.25	8.15	3 »	3.40	37.50	44.10	7648	7991	»	»	8095	7506	7640	7947	7870

Les calculs basés sur l'analyse élémentaire nous semblent véritablement peu pratiques, tant leurs conclusions, dans le plus grand nombre de cas, paraissent justement critiquables. Les causes d'erreur y sont nombreuses, et des analyses inexactes à quelques centièmes près se rencontrent parfois dans les laboratoires scientifiques eux-mêmes ; quant à celles que l'on peut effectuer dans les laboratoires industriels, il est de toute prudence de considérer leurs résultats comme très problématiques. D'autre part, la combustion organique est l'une des branches de la docimasie la plus difficile et la plus pénible à pratiquer ; elle constitue assurément la méthode de détermination la moins industrielle que nous connaissions.

Le procédé de Berthier nous a conduit à des résultats d'une irrégularité et d'une inexactitude qu'il était facile de prévoir.

Nous conseillons, en résumé, la formule suivante :

$$Q = 8.150\,C + A \text{ matières volatiles.}$$

Dans laquelle A	= 13.000	entre	2 et 15	p. 100 de mat.	volatiles.
—	= 10.000	—	15 et 30	—	—
—	= 9.500	—	30 et 35	—	—
—	= 9.000	—	35 et 40	—	—

Elle présente l'avantage de n'exiger ni combustion organique, ni détermination particulière, les données qui servent à l'établir (eau, cendres, matières volatiles) étant fournies par l'étude industrielle courante des combustibles.

Voici, d'ailleurs, résumée en quelques mots, la méthode que nous utilisons pour en déterminer les éléments.

Le dosage de l'humidité se fait sur le charbon en poudre, dont on chauffe 2 gr. à l'étuve à 115 degrés pendant une heure, dans un tube à essai préalablement taré.

Les matières volatiles sont appréciées en chauffant brusquement, à 8 cm. au-dessus d'un brûleur à couronne circulaire, et pendant vingt minutes, 5 gr. de charbon, placés dans un creuset de platine couvert, de 30 cc. de capacité environ.

Les cendres sont déterminées au moufle sur 2 gr. de combustible, qu'on brûle lentement, par une élévation graduelle de la température.

Nous ferons remarquer, en terminant, que, pour les houilles ligniteuses et les lignites, notre formule donne des résultats moins exacts ; tel est le cas du charbon de Decazeville, auquel on attribuerait, par le calcul, une puissance calorifique de 7,780 calories au lieu de 7,408. Il sera donc prudent de ne l'employer que pour les combustibles dont les matières volatiles, diminuées de l'humidité, sont inférieures à 35 pour 100.

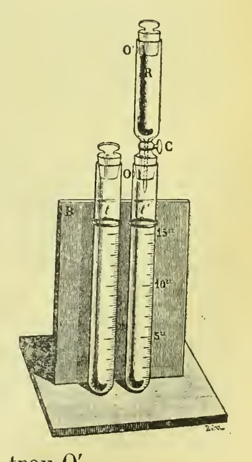
Ces remarques faites, nous croyons cette formule susceptible

de rendre service à tous ceux que le prix d'achat élevé et la manœuvre toujours un peu délicate d'un calorimètre pourraient rebuter, à tous ceux qui, avec raison, doutent des résultats si discutables et si pénibles à acquérir, que l'analyse élémentaire met à leur disposition ; mais nous conseillerons, par contre, l'emploi du calorimètre à ceux que le souci de l'exactitude absolue préoccupe avant tout.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage colorimétrique de l'iode. — M. TH. GARRAUD, (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, mars 1896, p. 68). — L'auteur a montré dans deux notes précédentes (1) que les solutions très étendues d'iode dans le sulfure de carbone ne peuvent se doser colorimétriquement avec le colorimètre de Duboscq, mais qu'au contraire, des essais comparatifs dans des tubes bien calibrés donnent des résultats très satisfaisants. Il en a conclu que, dans les dosages des solutions faiblement colorées, il y avait avantage à considérer les solutions à examiner sous une épaisseur constante, en faisant varier les dilutions.

On ne peut examiner les solutions sulfocarboniques dans les colorimètres basés sur ce principe, tels que celui de Houton-Labillardière, modifié par Salleron, parce que le sulfure de carbone dissout les substances qui servent à coller les faces parallèles des cuves et que le mode d'agitation, qui consiste à insuffler de l'air dans la masse, ne peut être utilisé pour les liquides volatils.



L'auteur a construit un appareil évitant ces inconvénients et ces causes d'erreur. Son colorimètre se compose d'un support en bois, dont la partie verticale B est un fond blanc; de deux tubes de verre *t* et *t'*, gradués en dixièmes de cc. jusqu'à 15 cc. Le tube *t* est bouché à l'émeri, le tube *t'* porte un réservoir dont la partie inférieure, renflée et usée à l'émeri, lui sert de bouchon ; la partie servant de bouchon porte une échancrure pouvant se placer en face d'un trou O, percé dans le tube *t'*; au-dessous du réservoir se trouve un robinet; ce réservoir a 10 cc. de capacité et est bouché par un bouchon fendu, pouvant permettre l'introduction de l'air à l'aide du trou O'.

(1) *Bull. Soc. pharm. de Bordeaux,* juin et octobre 1895.

*

Mode opératoire. — Placer dans le tube t 5 cc. de la liqueur étalon; dans le tube t', la solution à doser. Cette dernière doit être plus colorée que la liqueur étalon. S'il n'en était pas ainsi, on étendrait cette dernière à moitié ou au tiers.

Le réservoir R étant rempli de sulfure de carbone, on ouvre le robinet C en plaçant la fente de D en face du trou O et la fente de D′ en face du trou O′; on fait couler goutte à goutte le dissolvant, en agitant fréquemment le liquide jusqu'à égalité de teinte.

Application au dosage de l'iode. — La solution étalon renferme 0 gr. 005 pour 100 d'iode. Soit v le volume qui se trouve dans le tube t' quand l'égalité de teinte est obtenue. La quantité d'iode contenu dans les 5 cc. mis dans le tube t' sera:

$$\frac{0.005\,v}{100} = 0.00005\,v.$$

X. R.

Dosage acidimétrique du zinc.—M. de KONINCK (*Monit. scientifique*, mars 1896, p. 180).— M. Barthe, qui a le premier proposé ce procédé (1), se base sur la détermination de la différence entre les quantités d'alcali nécessaires pour neutraliser une solution de sel zincique, spécialement de sulfate ou de nitrate, par rapport à deux indicateurs différents. Ces deux indicateurs sont la rose trémière (ou mieux l'orangé de méthyle), qui indique le point de saturation de l'acide libre, et la phénolphtaléine, qui ne vire que lorsque la totalité de l'acide combinée au zinc est saturée.

Selon M. Barthe, le précipité obtenu par la saturation exacte du sulfate neutre, en présence de la phtaléine, correspond à la formation du sous-sel $4ZnO, ZnSO^4$, c'est-à-dire que les 4/5e de l'acide de sel sont saturés.

D'autre part, M. H. Lescœur prétend que, dans les conditions ci-dessus, la totalité de l'acide du sel zincique est saturée.

Pour vérifier laquelle de ces deux manières de voir est exacte, M. de Koninck a préparé une solution 1/5e normale de sulfate zincico-potassique, soit 44 gr. 257 $K^2Zn(SO^4)^2\,6H^2O$ par litre, et une solution de potasse pure titrée.

La phénolphtaléine a été employée comme indicateur.

Voici quelles ont été les observations auxquelles ces essais ont donné lieu :

1° En opérant à froid, les nombres obtenus ont été proportionnels aux quantités de sel zinc employées ; la dilution a été sans influence, et, enfin, la composition du précipité correspondait à la formule $7ZnO, 2ZnSO^4$ (78 pour 100 de l'acide saturé), et non à $4ZnO, ZnSO^4$ (Barthe) ou ZnO (Lescœur);

(1) *Bull. Soc. chim.* 1895, t. XIII, p. 82.

2° En opérant à 65 degrés, il a fallu une plus grande quantité de potasse pour produire la coloration de la phtaléine et la composition du précipité était 17 ZnO, 3 $ZnSO^4$ (85 pour 100 de l'acide saturé);

3° En opérant à 100 degrés, la décomposition du sel zincique est complète à 1 ou 2 pour 100 près. La fin de la réaction est lente, la coloration de la phtaléine disparaissant peu à peu;

4° Pour obtenir la décomposition totale, il faut un excès d'alcali;

5° En opérant avec un excès d'alcali, puis titrant celui-ci, par retour, avec une solution acide normale, le terme de l'essai n'est pas nettement marqué à froid; il est un peu plus net à chaud, mais sans qu'il soit possible d'obtenir un résultat satisfaisant;

Le titrage en retour par l'acide doit donc être absolument rejeté;

6° Enfin, l'auteur s'est demandé si un titrage en retour par le sel de zinc et à l'ébullition ne donnerait pas de résultats plus nets.

Dans ces conditions, on trouve, en effet, très sensiblement, un chiffre exact, et le terme de la réaction se manifeste avec une netteté satisfaisante.

A vrai dire, la coloration de la phtaléine va en diminuant progressivement, et la fin de l'opération se marque par la disparition de la dernière trace de teinte rose. Pour la saisir exactement, il faut quelque expérience et opérer en bonne lumière, de préférence, par comparaison, avec un mélange semblable contenant un sel de zinc ou exempt d'indicateur, et, par conséquent, parfaitement blanc.

En résumé, suivant M. de Koninck, le titrage acidimétrique du zinc peut donner des résultats exacts quand on opère le titrage à chaud et par retour avec une solution de sulfate zincico-potassique. Mais on ne peut employer ce procédé pour l'essai des minerais. X. R.

Nouveaux procédés pour le dosage de l'azote total, de l'albumine et du glucose dans l'urine. — M. PITTARELLI (*Répert. de Pharmacie*, avril 1896, p. 157) (1). — M. Pittarelli se sert, pour le dosage de l'azote total de l'urine, du réactif de Nessler, qu'il dilue jusqu'à ce qu'il précipite exactement un même volume d'une solution d'urée à 2 pour 100. Il ajoute à l'urine un excès de ce réactif de Nessler ainsi dilué; puis il dose cet excès à l'aide d'une solution titrée de sulfure de sodium en présence de nitroprussiate de soude, qui donne la

(1) Communication faite au Congrès de la Société italienne de médecine interne qui a eu lieu à Rome en octobre 1895.

coloration violette dès qu'il y a un excès de sulfure. 2 cc. de réactif correspondant à 0 gr. 02 d'urée, il est facile de calculer la teneur en azote de l'urine examinée.

Pour doser l'albumine, M. Pittarelli la sépare de l'urine; puis il la traite par l'hypobromite de soude bouillant; la totalité du carbone se dégage alors sous forme de CO^2 qu'il dose. 195.8 parties de CO^2 correspondent à 100 parties d'albumine.

Enfin, pour doser le glucose, on chauffe l'urine à 40-50 degrés avec un excès d'hypobromite de soude, afin de détruire les substances azotées. On ajoute de l'hyposulfite pour éliminer l'excès de brome actif; on acidifie et on chauffe pour chasser toute trace de CO^2. A ce moment, l'urine contient encore tout son glucose. On alcalinise; on ajoute un exces d'hypobromite et on chauffe jusqu'à l'ébullition. Le glucose dégage son carbone sous forme de CO^2 que l'on dose. 264 parties de CO^2 correspondent à 40 parties de glucose. X. R.

Recherche de l'azurage des farines par le bleu d'aniline. — M. C. VIOLETTE (*Bull. Soc. Chim.*, 5 avril 1896, p. 456). — Les farines de gruau fournissent un pain très apprécié, mais dont la nuance est jaunâtre. Pour faire disparaître celle-ci et donner plus de valeur marchande aux farines, certains fariniers ont eu l'idée d'ajouter, pendant le blutage, une très faible quantité de bleu d'aniline soluble, en poudre impalpable. En se dissolvant, pendant le travail de la panification, ce bleu vient détruire l'effet de la nuance jaune.

On peut cependant reconnaître quelquefois des taches bleues provenant de quelques grains qui n'ont pas eu le temps de se dissoudre.

L'examen microscopique des farines ainsi azurées ne donne pas d'indications suffisantes, les grains de couleur étant trop petits et trop peu nombreux. Aussi, M. Violette recommande-t-il le moyen suivant, qui, étant fort simple, peut être mis en œuvre par le boulanger lui-même :

On met dans une assiette, à fond plat, une légère couche d'eau, de 2 à 3 millim. d'épaisseur, par exemple, au-dessus de laquelle on place une feuille de papier blanc à filtrer que l'on saupoudre de la farine suspecte. Si cette dernière renferme du bleu, on voit apparaître de petits points noirs, qui ne tardent pas à grossir et à se transformer en taches circulaires de quelques millimètres de diamètre, d'un beau bleu, plus foncé au centre. Cette apparence est due à ce que, la farine étant simplement humectée, la couleur dissoute s'y diffuse par place sans pouvoir s'étendre dans toute la masse. X. R.

Quelques dosages des matières tannantes.— M. MALJEAN (*Journ. de pharmacie,* 15 avril 1896, p. 395).

	Eau pour 100.	Extrait aq. sec pour 100.	Tannin pour 100.	Cendres pour 100.
Chêne de Bretagne........	10.40	12.06	7.00	1.80
	10.00	12.06	5.80	3.80
— de la Meuse.......	9.40	13.50	7.80	3.06
	8.40	16.74	9.80	2.96
— de Normandie......	10.80	12.42	6.80	4.04
— de Bourgogne......	9.00	10.80	6.40	4.94
— du Berry..........	11.20	10.08	6.20	4.34
Châtaignier..............	9.80	9.36	7.00	0.22
Garouille................	9.40	31.06	16.20	7.70
Valonée..................	9.40	28.62	21.60	2.66
Quebracho...............	12.00	14.04	12.20	1.36
Dividivi.................	10.00	52.20	51.60	2.60
Sumac de Sicile..........	8.00	34.92	34.20	7.48
— du commerce......	6.00	31.86	23.60	5.26
Hemlock.................	8.00	7.20	3.80	1.98
Algarobilla (Indes)........	10.00	59.04	54.00	4.32
Paypay (Amérique du Sud)	10.80	32.40	24.20	3.18
Myrobolans (Indes).......	8.40	30.60	25.00	2.06

Le tannin a été dosé par la méthode de Carpeni à l'acétate de zinc; l'emploi des cordes à boyau, préalablement lavées à la benzine, n'a pas donné de bons résultats à M. Maljean.

La couleur des cendres est blanche pour le sumac, bleu clair et brun rougeâtre pour le chêne, gris clair et gris jaunâtre pour les autres substances. Les cendres contiennent très peu de sulfates (0.007 à 0.080 pour 100 en SO^3).

Les extraits aqueux, traités par une solution de perchlorure de fer au centième, prennent des colorations très différentes qui, permettent de les différencier :

Chênes..........	Vert bleuâtre, devenant vert bouteille foncé; précipité fin.
Châtaignier.........	Violet bleu foncé; précipité grumeleux.
Garouille...........	Vert bouteille foncé; précipité grumeleux.
Valonée.............	Bleu violet foncé; précipité grumeleux.
Quebracho..........	Vert foncé devenant jaune; précipité fin.
Dividivi.............	Vert très foncé; précipité fin.
Sumac de Sicile.....	Vert foncé devenant rapidement brun; précipité fin.
— du commerce.	Vert bleu passant au brun; précipité épais.
Hemlock............	Vert jaunâtre; précipité fin.
Algarobilla.........	Vert bouteille foncé; précipité fin.
Paypay..............	Vert jaunâtre clair.
Myrobolans.........	Vert foncé; précipité fin.

X. R.

Application de la photographie par les rayons de Röntgen à l'essai des matières végétales. — M. F. RANWEZ (*Comptes rendus*, 13 avril 1896, page 841). — L'auteur propose d'appliquer la photographie par les rayons de Röntgen à la recherche des matières minérales ajoutées frauduleusement aux produits alimentaires d'origine végétale ; cette méthode présente l'avantage d'être rapide, de n'exiger qu'une petite quantité de substance et de laisser intacts les échantillons analysés ; de plus, elle permet à l'expert d'obtenir des clichés qui constituent des pièces à conviction très démonstratives.

M. Ranwez a essayé ainsi du safran pur et du safran enrobé de sulfate de baryte ; les épreuves photographiques qu'ont données les rayons de Röntgen ont été caractéristiques : les filaments de safran pur ont paru sous forme d'ombres à peine sensible ; avec un safran falsifié, il a obtenu des clichés sur lesquels on voyait des ombres très peu visibles, produites par les filaments de safran pur, tandis que les filaments enrobés de sulfate de baryte apparaissaient d'une façon saisissante.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

La précipitation du phosphomolybdate dans les analyses d'aciers. — M. G. AUCHY (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 170). — Dans la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque, il arrive quelquefois que, même après une assez longue digestion avec un excès de nitromolybdate, il se produit de nouveau un précipité.

L'auteur, après avoir étudié ce fait, recommande les conditions suivantes pour arriver à une précipitation intégrale, dans le cas particulier du dosage du phosphore dans les aciers :

Employer pour la dissolution 100 cc. d'AzO^3H de $D = 1.13$ et 15 cc. d'ammoniaque dans 50 cc. d'eau pour la neutralisation préalable, avant l'addition de la solution molybdique.

L'auteur conseille la température de 50 degrés comme étant la meilleure pour la précipitation. A cette température, il n'y a pas à craindre la précipitation de l'arsenic ou des oxydes de fer et et d'alumine.

La dilution assez grande et la quantité notable de nitrate d'ammoniaque présent dans la solution *sont nécessaires* à un bon résultat.

P. T.

Dosage de l'arsenic dans l'acide sulfurique brut concentré. — M. G. HATTENSAUR (*Zeits. für angew. Chemie*, 1896, p. 130). — L'auteur énumère les inconvénients des différentes méthodes de dosage de l'arsenic dans l'acide sulfurique de commerce. Il envisage plus particulièrement la méthode usuelle qui consiste à diluer l'acide sulfurique pour précipiter le plomb, sous forme de sulfate, et à doser ensuite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré. Ce procédé est long et incertain : le plomb se dépose très lentement et incomplètement, la filtration présente assez de difficultés; de plus, si la dilution est trop grande, le précipité peut se trouver mélangé d'autres sulfures métalliques qui devront être éliminés. Enfin, le précipité arsénieux est tantôt un pentasulfure pur, tantôt un trisulfure mélangé de soufre, ou un mélange de ces trois produits. L'auteur emploie une méthode expéditive, basée sur la propriété que possède l'arsenic de se précipiter rapidement et d'une façon complète dans une solution d'acide chlorhydrique soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré. Il importe surtout de connaître le degré exact de la dilution. Dans l'essai qu'il rapporte, 500 cc. d'acide sulfurique, d'un poids spécif. de 1.815 à la température de 22 degrés 5, ont été mélangés à 500 cc. d'eau, de manière à obtenir un poids spécif. de 1.46 à 15 degrés ; on a eu soin de refroidir constamment le mélange, on a ajouté ensuite à cette solution la moitié de son volume, soit 500 cc. d'acide chlorhydrique étendu (1 dans 2). En proportion plus élevée, cet acide n'entrave nullement la précipitation de l'arsenic, mais cette quantité suffit largement pour prévenir la précipitation du plomb sous forme de sulfate d'abord, puis sous forme de sulfure sous l'action de l'hydrogène sulfuré. Comme l'acide sulfurique absorbe l'eau, le degré de concentration de l'acide chlorhydrique augmente graduellement.

Après un bon mélange, le liquide est soumis à un courant énergique de H^2S. La solution, limpide au début, devient trouble, et après trente à trente-cinq minutes, on obtient un dépôt jaune, floconneux, formé de sulfure d'arsenic. On prolonge l'action de l'hydrogène sulfuré pendant quinze à trente minutes ; puis on filtre le mélange, la concentration étant calculée de manière à ce qu'elle n'attaque pas le papier filtre.

Le précipité est lavé dans de l'eau contenant de l'H^2S jusqu'à la disparition de toute réaction acide ; il ne contient pas de plomb bien que la quantité de ce métal, renfermée dans l'acide sulfurique, fût dix fois supérieure à la quantité d'arsenic (plomb 0.0545, arsenic 0.0051 pour 100).

Le précipité obtenu par ce procédé est formé exclusivement de pentasulfure d'arsenic, dont le dosage ne présente plus aucune

difficulté. On procède à la filtration, au lavage et au pesage, en ayant soin, après la disparition du H^2S et des acides, de faire un dernier lavage à l'alcool chaud pour éliminer du précipité la faible quantité de soufre qu'il peut contenir. On peut encore recourir à l'oxydation par l'acide nitrique et doser l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien suivant la méthode connue. G. H.

Décisions prises par la Société des chimistes analystes suisses au Congrès de Neufchâtel *(fin)*.

ANALYSE DU CAFÉ

On comprend, sous le nom de café, les semences plus ou moins débarrassées de leur enveloppe du *Coffea arabica* et de quelques autres espèces de caféiers. Parmi ces dernières, actuellement, le *Coffea liberica* est le seul qui offre quelque importance.

Le café perlé doit être composé exclusivement, ou au moins en grande partie, de grains cylindriques et non pas aplatis sur un côté.

On trouve, dans le commerce, du café vert et du café torréfié. Ce dernier peut être soit entier, soit moulu plus ou moins finement.

Le café cru, ou café vert, est exposé aux falsifications suivantes :

1° Addition de matières étrangères ayant la forme des grains de café, souvent obtenues artificiellement par compression de farines diverses.

2° Coloration artificielle, pour rendre aux cafés avariés par l'eau de mer et donner aux sortes inférieures une plus belle apparence.

De même, soit pour donner un meilleur aspect au café torréfié, soit surtout pour en augmenter le poids, à part les falsifications ci-dessus énoncées, on utilise, pendant la torréfaction, certaines matières, parmi lesquelles, en première ligne, le sirop de sucre, la graisse et l'huile de paraffine.

En outre, le café torréfié moulu peut être falsifié par l'addition de divers succédanés.

Analyse. — Le café vert doit toujours être examiné au point de vue des falsifications 1° et 2° ci-dessus désignées.

Généralement, on reconnaîtra avec facilité, par un examen direct attentif, les grains étrangers ou artificiels. Si cela est nécessaire, on pourra faire des coupes et les examiner au microscope.

Les falsifications visées en 2°, le plus souvent des colorants inorganiques, peuvent habituellement être décelées en agitant les grains avec de l'eau distillée, qui isole la matière colorante. On reconnaît le café avarié par l'eau de mer en faisant un dosage de chlore sur les cendres.

L'analyse du café torréfié se borne, dans tous les cas, au dosage de l'humidité et des cendres. L'humidité est obtenue par dessiccation à l'étuve de Gay-Lussac, jusqu'à poids constant, sans tenir compte des principes aromatiques volatils qni ont pu s'échapper.

Pour le café torréfié entier, on doit aussi faire un examen direct attentif, complété par un essai d'immersion dans l'eau : les grains de café vrai surnagent, alors que les grains artificiels tombent au fond, pour la plupart. La quantité de matière employée pour donner de l'apparence au café peut être dosée approximativement de la manière suivante : D'après Stutzer, pour reconnaître et doser le sucre, on agite 20 gr. de café entier pendant cinq minutes, avec un demi-litre d'eau ; puis, on complète 1 litre, on filtre et on dose l'extrait sec et les cendres sur 50 cc. La matière grasse et l'huile de paraffine sont dosées en épuisant 10 gr. de café entier par une agitation de deux minutes avec 50 cc. d'éther. Après filtration, lavage avec 25 cc. d'éther et évaporation, on pèse l'extrait. On doit contrôler la nature de l'extrait obtenu, par un essai de saponification qui doit être complète.

Le café moulu doit toujours être examiné au microscope. La méthode de préparation employée pour les épices (Ébullition avec une lessive de soude à 5 pour 100, expression dans une étamine de mousseline, ébullition avec un peu de glycérine et d'acide acétique) donne ici de bons résultats. On doit également faire un essai pour caractériser l'amidon s'il en existe.

En outre, l'extrait et la caféine peuvent aussi être dosés ; l'extrait d'après la méthode de Trillich : 10 gr. de matière sèche et 200 cc. d'eau sont placés dans un becher de 350 cc., et le tout, muni d'un petit agitateur, est pesé bien exactement. On porte ensuite à l'ébullition pendant cinq minutes ; on laisse refroidir et on ajoute de l'eau distillée, jusqu'à ce que le poids soit le même que lors de la première pesée. On filtre après agitation ; on prélève 25 cc. dans une capsule de platine ; on évapore au bain-marie, et on sèche finalement à l'étuve à eau, jusqu'à poids constant. La caféine est dosée par la méthode d'Hilger-Vité. La matière grasse, l'azote total, le sucre, d'après les méthodes connues.

Interprétation des résultats. — Un bon café doit être d'une couleur et d'une grosseur uniformes et ne doit contenir aucun grain non parvenu à maturité. Le café torréfié doit être brun

jaunâtre uniformément, d'odeur aromatique agréable et non rance.

Les résultats des analyses doivent être calculés sur les échantillons commerciaux courants. Les cendres sont blanches ou blanc gris et peuvent, pour le café vert, aller à 4 pour 100, pour le café torréfié à 5. 5 pour 100, mais ne doivent pas dépasser ces limites. La teneur en chlore est très faible, habituellement moins de 0.02 pour 100 du café.

L'humidité du café torréfié est en moyenne de 3 pour 100. L'éther ne doit enlever, par agitation, que 1 pour 100, au plus. Après évaporation, la matière grasse est saponifiée, et ne doit laisser aucun résidu huileux. Lorsque la quantité d'extrait éthéré est supérieure au chiffre indiqué, cela indique que le café a été additionné de matière grasse ou surchauffé à l'excès pendant la torréfaction; dans les deux cas, l'échantillon est à rejeter.

Dans le café moulu, on ne doit voir au microscope que des débris de l'amande. Une teneur trop élevée relativement en débris de la pellicule argentée, qui constitue l'enveloppe du grain, indique une décortication insuffisante, ou même une addition d'enveloppe séminale faite à dessein. Ce point peut être établi par comparaison.

Succédanés du café. — On trouve, dans le commerce, un certain nombre de succédanés, qui n'ont de commun entre eux que d'être torréfiés et de céder à l'eau chaude des principes colorés en brun, doués d'une odeur empyreumatique plus ou moins caractérisée. Des nombreuses matières qu'on a proposées pour remplacer le café ou pour lui être mélangées, quelques-unes seulement sont employées couramment.

En Suisse, ce sont surtout la chicorée, les figues, les grains des céréales (malt), les glands, le lupin. En outre de l'addition de ces matières, on se sert aussi de gousses de cacao et de caramel. Ce dernier s'emploie, au surplus, dans le commerce sous le nom d'*Extrait*.

L'analyse se borne constamment à l'examen microscopique et au dosage de l'humidité et des cendres. On emploie, pour cela, de même que pour les autres dosages à effectuer éventuellement, les méthodes précédemment indiquées au sujet du café. On rapporte également les résultats aux échantillons commerciaux. La teneur en eau et en cendres doit être renfermée dans les limites suivantes :

	Humidité.	Cendres.	Cendres insolubles dans H Cl.
	—	—	—
Chicorée	15	8	2.5
Figues.	8	5	1 »
Graines de céréales et glands.	3	4	1 »

Un mélange de succédanés doit être comparé, au point de vue cendres et humidité, aux chiffres limites de celui de ses principaux composants dont la teneur en eau est le plus élevé.

Un succédané qui présente des moisissures doit être rejeté.

Il serait à désirer que chaque succédané du café fût désormais désigné par un nom particulier, conforme à sa nature et présenté dans le commerce sous étiquette indiquant sa partie constituante essentielle. De plus, il faudrait interdire les désignations telles que *café de santé*, etc., qui sont choisies intentionnellement dans le but de tromper le consommateur. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Méthode d'analyse des fontes, des fers et des aciers, par M. Ad. Carnot, inspecteur général des mines, membre de l'Institut. — 1 vol. de 180 pages, avec deux planches. (MM. Dunod et Vicq, éditeurs.) — *Prix* : 5 *francs*. — Nous croyons utile de signaler à nos lecteurs un excellent recueil contenant les méthodes d'analyse applicables aux fontes, fers et aciers, décrites et critiquées avec beaucoup d'autorité et de compétence par M. Ad. Carnot. Cet ouvrage, rédigé à la demande de la Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction, avait été publié dans les livraisons d'octobre et novembre 1895 des *Annales des mines*. Récemment édité par MM. Dunod et Vicq, il présente, en un résumé clair, précis, mais néanmoins très complet, les procédés préconisés, soit par l'auteur, soit par les savants français ou étrangers, en vue de déterminer la composition chimique des produits sidérurgiques.

Envisageant successivement les deux conditions à remplir, suivant les circonstances ou les besoins industriels, M. Carnot décrit avec soin: 1° les procédés d'essai très précis, fournissant les éléments d'étude pour améliorer une fabrication défectueuse ou obtenir, avec une fonte donnée, une qualité spéciale d'acier; 2° les méthodes surtout très rapides, destinées à guider le contremaître ou l'ouvrier au cours de la fabrication.

En énumérant, classant et critiquant, à ce double point de vue, les procédés de dosage si nombreux présentés jusqu'à ce jour, M. Ad. Carnot a certainement rendu un grand service à tous ceux qui, de près ou de loin, s'intéressent à l'industrie du fer. E. G.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie demandés en France, du 12 novembre au 16 décembre 1895 (1).

251.758. — 16 novembre 1895. — **Péniakoff.** — Procédé de fabrication des aluminates, avec production simultanée d'acide sulfureux.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

252.004. — 26 novembre 1895. — **Raschen et Brock.** — Perfectionnements apportés à la fabrication des cyanures et ferro-cyanures avec les sulfo-cyanures, avec récupération des sous-produits.

252.022. — 27 novembre 1895. — **Blau.** — Procédé de production de l'acide bromhydrique, de ses sels et d'autres composés du brome.

252.071. — 29 novembre 1895. — **Swan et Kendall.** — Perfectionnements des procédés employés dans la fabrication des cyanures.

252.275. — 9 décembre 1895.— **Raison commerciale : Chemische Werke worm, H. Albert.** — Fabrication des phosphates alcalins ou des alcalis caustiques par électrolyse de l'acide phosphorique et des sels alcalins solubles dans l'eau.

252.320. — 11 décembre 1895. — **Vignon.** — Nouvelle méthode de préparation du chlorure stanneux.

252.499. — 16 décembre 1895. — **Ménard.** — Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acide sulfurique.

Nécrologie. — Nous avons le regret d'annoncer le décès de M. Zune, de Bruxelles, qui, depuis plusieurs années, habitait Paris. Le nom de ce collègue est bien connu de ceux qui s'occupent de chimie analytique; travailleur infatigable et méticuleux, il s'est fait connaître par la publication d'un journal très intéressant, le *Moniteur du praticien*, dont l'existence a malheureusement été trop courte, et par d'autres travaux dont nous citerons les principaux : un *Traité général de microscopie, de microchimie et de microspectroscopie*, un *Traité d'analyse chimique des eaux potables* et un *Traité général de l'analyse des beurres*.

M. Zune avait tenu une grande place au Congrès de chimie tenu à Bruxelles en 1894, et, comme secrétaire de la 8e section du Comité d'organisation du Congrès de chimie qui doit avoir lieu à Paris cette année, il se disposait encore à payer son tribut à la science de la chimie, à laquelle il s'était passionnément consacré, cherchant ainsi à oublier la vive douleur que lui avait causée la perte récente d'un fils qu'il adorait.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un chimiste expérimenté, bon analyste et au courant de la fabrication des vernis, demande une situation, excellentes références.

S'adresser à M. Schlumberger, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

7349. — Paris. Impr. Éd. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Méthode d'analyse des cuivres bruts;

Par M. Ferdinand JEAN.

Lorsque l'on a à doser dans un métal les corps étrangers qui peuvent s'y rencontrer, souvent en petite quantité, il est nécessaire d'effectuer l'analyse sur une prise d'essai assez forte et de séparer le métal principal sous une forme qui ne permette pas l'entraînement d'une partie des corps étrangers, condition assez difficile à réaliser quand on a recours aux précipitations par l'hydrogène sulfuré.

Pour l'analyse des cuivres bruts, nous employons la méthode suivante :

A l'aide d'une machine à percer, on prélève, sur diverses parties du lingot, en le perforant de part en part, environ 50 gr. de limaille fine, que l'on passe à l'aimant (pour enlever le fer pouvant provenir de l'outil) et que l'on conserve pour l'analyse dans un flacon sec et bouché.

10 gr. de cette limaille de cuivre sont placés dans une capsule de porcelaine couverte par un entonnoir et attaqués avec ménagement par l'acide nitrique étendu d'eau, additionné de 16 à 17 gr. d'acide sulfurique à 66°.

Lorsque la dissolution du métal est achevée, on évapore à sec, on sèche pour insolubiliser la silice et on reprend le résidu avec de l'eau contenant son volume d'alcool; on laisse en repos pendant une heure, puis l'on filtre pour séparer la silice, des particules de charbon, le sulfate de plomb et l'oxyde d'étain.

Le précipité est mis à digérer avec une solution de carbonate d'ammoniaque, qui transforme le sulfate de plomb en carbonate, que l'on dissout dans l'acide nitrique étendu, et on dose le plomb à l'état de sulfate.

Le précipité, insoluble dans l'acide nitrique, est calciné au rouge avec du carbonate d'ammoniaque et pesé; on a ainsi la silice et l'oxyde stannique. La silice étant déterminée ultérieurement sur une prise d'essai spéciale, on pourra calculer l'étain par différence; on peut aussi désagréger le précipité par fusion avec les carbonates alcalins et doser l'étain à l'état métallique en le précipitant par le zinc.

Dans un ballon jaugé d'un litre, on dissout, dans environ 150 cc. d'eau et 200 cc. de lessive de soude à $D = 1.12$, 250 gr. de sel de Seignette, puis on ajoute 50 cc. de glycérine blanche à 28° Baumé. Lorsque la solution est complète, on y introduit par fractions la solution cuprique résultant de l'attaque des 10 gr. de limaille, solution qu'on aura fait bouillir au préalable pour en

chasser l'alcool. On chauffe alors le ballon au bain de sable et, lorsque la solution commence à bouillir, on y introduit, à l'aide d'une burette, une solution de glucose en quantité suffisante pour réduire la totalité du cuivre à l'état de protoxyde de cuivre.

La précipitation étant effectuée, on ferme le ballon avec un bouchon ; on le refroidit rapidement, puis on complète, avec de l'eau distillée récemment bouillie, le volume de 1,000 cc.; on bouche et on laisse au repos jusqu'à ce que le protoxyde de cuivre soit déposé.

On décante ensuite avec précaution exactement 500 cc. de cette solution (représentant 5 gr. de limaille de cuivre), que l'on place dans un ballon. On ajoute un excès de polysulfure de sodium et on chauffe une demi-heure au bain de sable vers 80 degrés. Dans ces conditions, le fer, le zinc, le manganèse, le nickel et le cobalt sont précipités à l'état de sulfures, tandis que l'arsenic et l'antimoine restent en solution à l'état de sulfosels.

Après avoir laissé déposer les sulfures, on décante la solution, puis on sépare les sulfures par le filtre. Après lavage, le précipité de sulfures est traité par l'acide chlorhydrique, qui dissout les sulfures de fer, de zinc, de manganèse et laisse à l'état insoluble les sulfures de nickel et de cobalt.

Dans la solution chlorhydrique, que l'on peroxyde par l'addition de quelques cristaux de chlorate de potasse, on sépare le fer par l'acétate de soude, le manganèse par le brome, et l'on titre le zinc avec une solution de sulfure de sodium.

Quant au précipité insoluble, on le calcine, puis on le dissout dans l'eau régale ; on précipite la solution par la potasse, en présence du brome, et on calcine et pèse les sesquioxydes de nickel et de cobalt, dont on effectue ensuite la séparation, s'il y a lieu.

La liqueur séparée des sulfures insolubles, contenant à l'état de sulfosels l'arsenic et l'antimoine, est acidifiée par l'acide chlorhydrique ; on laisse déposer les sulfures ; on décante la solution et on recueille les sulfures sur le filtre et on les traite par l'acide chlorhydrique, qui dissout l'antimoine et laisse à l'état insoluble le sulfure d'arsenic. De la solution chlorhydrique, l'antimoine est précipité par l'étain ou le zinc, séché et pesé.

Dosage du carbone et de la silice. — 28.5 de limaille de cuivre sont dissous à l'aide d'une solution concentrée de chlorure ferrique. On sépare la silice et le charbon par le filtre ; on sèche à 100 degrés et l'on pèse, puis l'on calcine au rouge pour brûler le charbon ; on pèse la silice et on a par différence le charbon.

Dosage de l'oxyde de cuivre. — Les cuivres bruts renferment souvent une certaine quantité d'oxyde de cuivre, qu'il est intéressant de déterminer. Pour cela, on introduit 5 gr. de limaille

de cuivre fine, quelques morceaux de marbre blanc et 20 cc. d'acide chlorhydrique pur, exempt de chlore, dans un petit ballon muni d'un bouchon que traverse un tube de verre fermé par une soupape de caoutchouc. Après avoir laissé agir l'acide pendant un quart d'heure, on décante la solution ; on chasse l'excès d'acide par évaporation ; on sépare le cuivre par la grenaille de zinc, que l'on dissout ensuite dans l'acide sulfurique étendu et l'on titre le cuivre passé en solution, selon le procédé F. Weil, au moyen d'une solution titrée de chlorure stanneux, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

Le dosage du cuivre total est effectué, soit par la méthode électrolytique, soit par titrage avec le chlorure stanneux, d'après le procédé F. Weil, en tenant compte de la présence du fer et de l'antimoine.

Cette méthode, appliquée à l'analyse de deux échantillons de cuivre brut du Japon, a donné les résultats suivants :

	N° 1	N° 2
Carbone.	0.614	0.656
Silice.	0.072	0.306
Soufre	1.140	0.872
Arsenic	0.270	0.213
Phosphore.	0.300	0.227
Fer.	0.228	0.227
Cobalt.	traces	0.055
Cuivre	97.370	97.140

Falsification des graines de colza;

Par M. PAJOT (1).

Appelé le 11 avril dernier, par un industriel de la région du nord de la France, à évaluer le rendement en huile de diverses graines oléagineuses, j'ai eu l'occasion de constater que trois échantillons de graines vendues comme graines de colza étaient colorés artificiellement. Je m'empressai de signaler cette fraude, qui constituait une véritable falsification, avec tromperie très manifeste sur la qualité de la marchandise vendue, les graines en question, bien qu'appartenant à la famille des Crucifères, ne provenant point du colza (*Brassica napus oleifera*), et la coloration artificielle n'ayant d'autre but que de rappeler la teinte particulière aux graines de colza.

Ces échantillons, colorés artificiellement, présentaient, dans l'en-

(1) M. Pajot, professeur suppléant à l'Ecole de médecine et de pharmacie d'Amiens et dont le laboratoire est installé à Abbeville, a signalé d'abord cette fraude dans un organe commercial très répandu, *le Bulletin des Halles*, et il a été assez heureux pour arrêter l'essor de cette fraude allemande et empêcher de grosses livraisons de graines falsifiées.

semble, un mélange de graines assez uniformément colorées pour chacun d'eux; la forme, la grosseur, la couleur, quoique un peu bleuâtre, de ces graines, rappelaient celles de véritables graines de colza; au reste, leur aspect était tel, que des négociants parfaitement habitués au maniement des graines de colza avaient été trompés et avaient acheté, sur ces échantillons, des quantités importantes de *faux colzas*. C'est donc rendre un réel service au commerce et à l'industrie des graines oléagineuses que de signaler, dès maintenant, cette fraude, particulièrement intéressante pour le nord de la France.

S'il m'a été difficile de déterminer exactement, et encore sous certaines réserves, le principe colorant employé, il y a lieu d'affirmer que le fait de la coloration artificielle est ici manifeste et, ajoutons-le de suite, facile à révéler à l'aide de quelques réactions. La saveur sulfurée particulière à la plupart des semences de Crucifères pouvait déjà être un indice de fraude, puisque, les grains de colza possédant surtout un goût de navet prononcé, cette saveur sulfurée se développe, pour les échantillons colorés, avec une intensité suffisante pour éveiller l'attention de l'acheteur. Malheureusement, d'une façon générale, les acheteurs négligent trop souvent l'ensemble des caractères organoleptiques (odeur, couleur, saveur, forme, aspect, etc.) des marchandises à eux proposées, et je reste convaincu que, s'ils attachaient plus d'importance à ces caractères de premier ordre, il y aurait déjà beaucoup moins de volés parmi les acheteurs.

En dehors de cette saveur particulière, à quels caractères, ou mieux à quelles réactions reconnaîtra-t-on la fraude dans le cas de ce faux colza? Le moyen est simple et à la portée de tous. Pour s'assurer que la graine est colorée artificiellement, il suffira de mouiller avec environ le double de leur volume d'eau les grains suspects : dans un espace de temps très court, variable de cinq à trente minutes, suivant les échantillons, l'eau prendra une coloration bleue plus ou moins intense. Plus rapidement encore, la coloration artificielle sera décelée par l'emploi d'un acide, l'acide chlorhydrique, par exemple : il se manifestera immédiatement une vive coloration rose, et alors l'addition d'un alcali (l'ammoniaque, par exemple) fera disparaître cette coloration, qu'une nouvelle addition d'acide ramènera à la teinte rose primitivement obtenue. En somme, dans ces conditions, la liqueur vire suivant qu'on emploie un alcali ou un acide, d'une façon particulièrement sensible pour la réaction acide, d'une façon moins nette, il est vrai, mais évidente cependant, pour la réaction ammoniacale. En employant une liqueur primitive faiblement teintée, les virages ont été répétés par moi plus de dix fois sur la même solution, et chaque fois ces virages ont été très nets.

Ce procédé de recherche est d'une sensibilité telle que, pour caractériser la fraude, il suffit de déposer quelques graines sur une feuille de papier blanc à filtrer, préalablement mouillée, pour voir apparaître bientôt, au point de contact de la graine, soit la coloration bleue, soit la coloration rose si le papier a été humecté avec l'acide chlorhydrique étendu.

La même réaction est obtenue avec le tourteau préparé à l'aide de ce faux colza.

L'essai de la macération bleuâtre à froid des graines révèle la présence très nette de sels de fer (analyse sur cendres) et de sulfates, en même temps qu'une réaction faiblement alcaline, alors que l'examen comparatif effectué avec des semences de vrai colza accuse plutôt une réaction légèrement acide et l'absence de sels de fer ou de sulfates.

En présence de ces virages, et aussi en raison des diverses réactions obtenues, étrangères celles-ci aux matières colorantes, telles que divers orseilles ou sels à base d'aniline, je suis amené à penser, malgré la moindre netteté du virage alcalin, que le principe colorant employé doit être attribué à un produit analogue au tournesol dont on se sert dans les laboratoires, probablement le produit désigné commercialement sous le nom de Pierres bleues ; la moindre netteté du virage alcalin, de tout point, du reste, analogue à celle des anciennes teintures de tournesol, peut être expliquée par les modifications survenues en présence de l'épisperme de la graine colorée, la coloration artificielle ayant lieu peu de temps après la récolte, alors que la graine, en raison de son humidité normale, fixe plus facilement les principes colorants.

Quelle est, au point de vue botanique, cette graine colorée artificiellement et présentée comme semence de colza? C'est une variété de moutarde désignée vulgairement sous le nom de *Sanve* et, dans l'un des échantillons, une autre espèce abondante dans les steppes de Russie et provenant du *Brassica juncea*.

Les échantillons que j'ai eu l'occasion d'examiner sont de provenance allemande, de Dantzig. Si je m'attarde sur cette fraude, c'est que j'en prévois les conséquences pour certaines places de commerce qui peuvent être discréditées pour l'exportation de graines oléagineuses; il suffit de rappeler que la *Sanve* n'est nullement estimée, qu'elle se vend à peine 7 à 8 fr. les 100 kilog., et que les graines de *Brassica juncea*, désignées commercialement sous le nom de *moutardelles de Russie, d'Azoff ou de la mer Noire*, sont livrées à Dunkerque à raison de 15 fr. les 100 kilog., alors que les cours du colza cotent un prix moyen de 23 fr. les 100 kilog.

L'aléa laisse aux fraudeurs un assez joli bénéfice ; en outre, il y

a lieu d'insister sur ce fait, que le rendement en huile se trouve diminué de 10 à 15 pour 100, que l'huile obtenue est une huile de moutarde et non de colza, et que les tourteaux de ces graines colorées, utilisables à titre d'engrais, ne peuvent point être acceptés pour l'alimentation du bétail.

L'importance de cette fraude n'échappera point au commerce, particulièrement intéressé dans cette question; je me bornerai, à titre d'exemple, à signaler une livraison allemande, faite dernièrement, de 200 tonnes de ces faux colzas, vendus comme colzas, et aussi un marché plus important, effectué dans les mêmes conditions, livrable sous peu à destination de Dunkerque.

En présence de la falsification, et malgré les achats faits sur échantillons, je suis persuadé que ces ventes sont entachées de nullité, et que la juridiction compétente dépasse les tribunaux de commerce (1).

Recherche de l'ivraie dans les farines ;

Par M. A. DEROS.

Dans un travail reproduit par les *Annales de chimie analytique* du 15 avril dernier, MM. Wagner et Ginsberg considèrent comme caractéristique de la présence de l'ivraie dans une farine la coloration rouge, puis violette, que prend celle-ci par l'action de l'acide sulfurique en présence de l'air.

Il est bon de remarquer que cette réaction, qui est celle de la saponine, n'indique pas, d'une façon certaine, la présence de l'ivraie.

Une graine qui, bien plus souvent que celle de l'ivraie, se trouve mêlée au froment, au seigle et aux autres céréales, celle de la nielle des blés (*Agrostemma githago*), contient aussi de la saponine et, par conséquent, donne également la coloration en question.

Il n'y a pas, à ma connaissance, de réaction absolument caractéristique de la présence de l'ivraie, pas plus la coloration de la saponine que les propriétés, cependant assez particulières, de la matière grasse extraite par l'éther.

L'examen microscopique lui-même laisse des doutes si l'ivraie n'est pas en grande quantité dans le mélange: la faible dimen-

(1) D'après les renseignements qui m'ont été fournis par quelques-uns des intéressés, à la suite de la publication de cette note dans le *Bulletin des Halles*, il m'est permis d'évaluer actuellement à un minimum de 2,000 tonnes, soit au moins à 500,000 francs, les divers marchés de *faux colzas* livrés ou livrables. Je dois ajouter qu'à ma connaissance, le bien fondé des réclamations des acheteurs est généralement admis par les vendeurs, puisque beaucoup d'entre eux ont obtenu satisfaction (annulation des marchés, dommages-intérêts). Toutefois, des marchés assez importants restent en souffrance. P.

sion et la forme polyédrique des grains d'amidon ne suffisent pas pour amener la conviction.

Il n'en faudrait pas conclure, cependant, qu'il est impossible à l'expert d'affirmer qu'une farine contient ou non de l'ivraie ; les caractères chimiques et microscopiques qui, pris isolément, sont insuffisants, ne peuvent laisser d'hésitation s'ils sont réunis.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de petites quantités d'acide azoteux. — M. L. ZAMBELLI (*Monit. scientifique*, mai 1896, p. 351). — On dissout 2 gr. d'acide sulfanilique et 2 gr. de phénol dans 50 cc. de SO^4H^2 étendu (25 cc. SO^4H^2 et 25 cc. H^2O). On obtient ainsi une liqueur qui reste limpide et incolore et qui sert pour le dosage.

Pour doser l'acide azoteux, il suffit de verser 2 ou 3 cc. de la solution phénol-sulfanilique dans un flacon contenant une certaine quantité de la solution à examiner et bouché à l'émeri, de bien agiter et d'ajouter, au bout de dix à quinze minutes, de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline.

La solution qui, par l'addition de l'ammoniaque seule, reste incolore, prend une coloration jaune en présence de l'acide azoteux. Cette coloration varie avec la teneur en acide azoteux du liquide examiné, et on détermine celle-ci colorimétriquement, en se servant, comme solution type, d'une liqueur titrée d'azotite d'argent.

L'auteur cite une série d'expériences où les résultats obtenus sont exacts.

La coloration produite étant stable, on peut conserver l'échelle colorimétrique toute préparée. X. R.

L'aldéhyde éthylique communiquant à l'eau-de-vie le goût de moisi. — M. CROUZEL (*Union pharmaceutique*, 15 mars 1896, p. 100). — M. Crouzel a été appelé à examiner une eau-de-vie qui avait un goût de moisi. Cette eau-de-vie provenait de la distillation d'un vin qui avait lui-même ce goût et qui, pour cette raison, avait été mis à l'alambic. Après s'être livré à des essais analytiques, M. Crouzel a constaté que le goût et l'odeur de moisi, qu'on rencontre parfois dans les vins et les eaux-de-vie, sont dus surtout à l'aldéhyde éthylique.

Cette aldéhyde existe dans les eaux-de-vie normales, mais en proportions assez faibles pour être comptée au nombre des pro-

duits accessoires qui concourent à constituer le bouquet; elle résulte de l'action des substances azotées, qui, en présence de l'air, déterminent une oxydation de l'alcool se traduisant par la formation d'aldéhyde éthylique, puis d'acide acétique.

Pour l'eau-de-vie qui a le goût de moisi, et qui contient une plus forte proportion de cette aldéhyde éthylique, la production de cette dernière peut reconnaître la même cause, ou bien être due à l'intervention, soit du *mycoderma aceti*, soit de moisissures spéciales, dont le rôle ne serait pas encore connu. Dans tous les cas, les infiniment petits qui agissent ainsi peuvent être considérés comme les continuateurs de l'œuvre qu'accomplissent les ferments alcooliques; comme eux, ils puisent dans le vin les principes nutritifs dont ils ont besoin (sucres, phosphates, matières albuminoïdes, etc.). La formation d'aldéhyde éthylique procède donc de phénomènes physiologiques et non physico-chimiques; elle constitue la première phase de la transformation de l'alcool, qui a pour second terme la production de l'acide acétique.

Lorsqu'on a distillé un vin à goût de moisi, le seul moyen de réparer le dommage de cette opération infructueuse consiste à isoler l'aldéhyde éthylique par distillation fractionnée, en opérant d'abord à basse température, puisque le point de l'ébullition de cette aldéhyde est de 21 degrés, alors que celui de l'alcool éthylique est de 78 degrés 4 à la pression normale. X. R.

Réactif de Conrady (*Bull. de pharm. de Lyon* de janv.-fév. 1896).—Pour déceler le sucre de canne dans le sucre de lait. on dissout 1 gr. de sucre de lait dans 10 cc. d'eau : on y ajoute 0 gr. 1 de résorcine et 1 cc. de HCl concentré, et on fait bouillir pendant cinq minutes. Le liquide rougit lorsque le sucre de lait renferme du sucre de canne.

Dosage du glucose. — M. CAUSSE (*Journ. de pharmacie*. 1er mai 1896, p. 433). — L'auteur critique le procédé de dosage indiqué par M. Gerrard (1) et qui consiste à éviter la précipitation de l'oxydule de cuivre en faisant usage de cyanure de potassium. Mais, comme le cyanure décolore la liqueur de Fehling, M. Gerrard commence par le faire agir sur 10 cc. de celle ci, porte à l'ébullition, et, lorsque le liquide n'offre plus la teinte bleue, il ajoute 10 cc. de liqueur de Fehling et conduit le dosage jusqu'à décoloration complète.

M. Causse a publié (2) un procédé qui a également pour but

(1) *Pharmaceutical Journal*, avril 1895.
(2) *Journ. de pharmacie*, XIX, 1889, p. 171.

d'éviter la précipitation de l'oxydule et qui consiste dans l'emploi de ferrocyanure. Ce réactif a l'avantage de ne pas agir sur la liqueur de Fehling, et son emploi a donné des résultats satisfaisants à l'auteur par le dosage du sucre dans l'urine et dans le sang. Aussi pense-t-il que l'emploi de ferrocyanure, indiqué antérieurement à l'emploi du cyanure, est préférable à ce dernier.

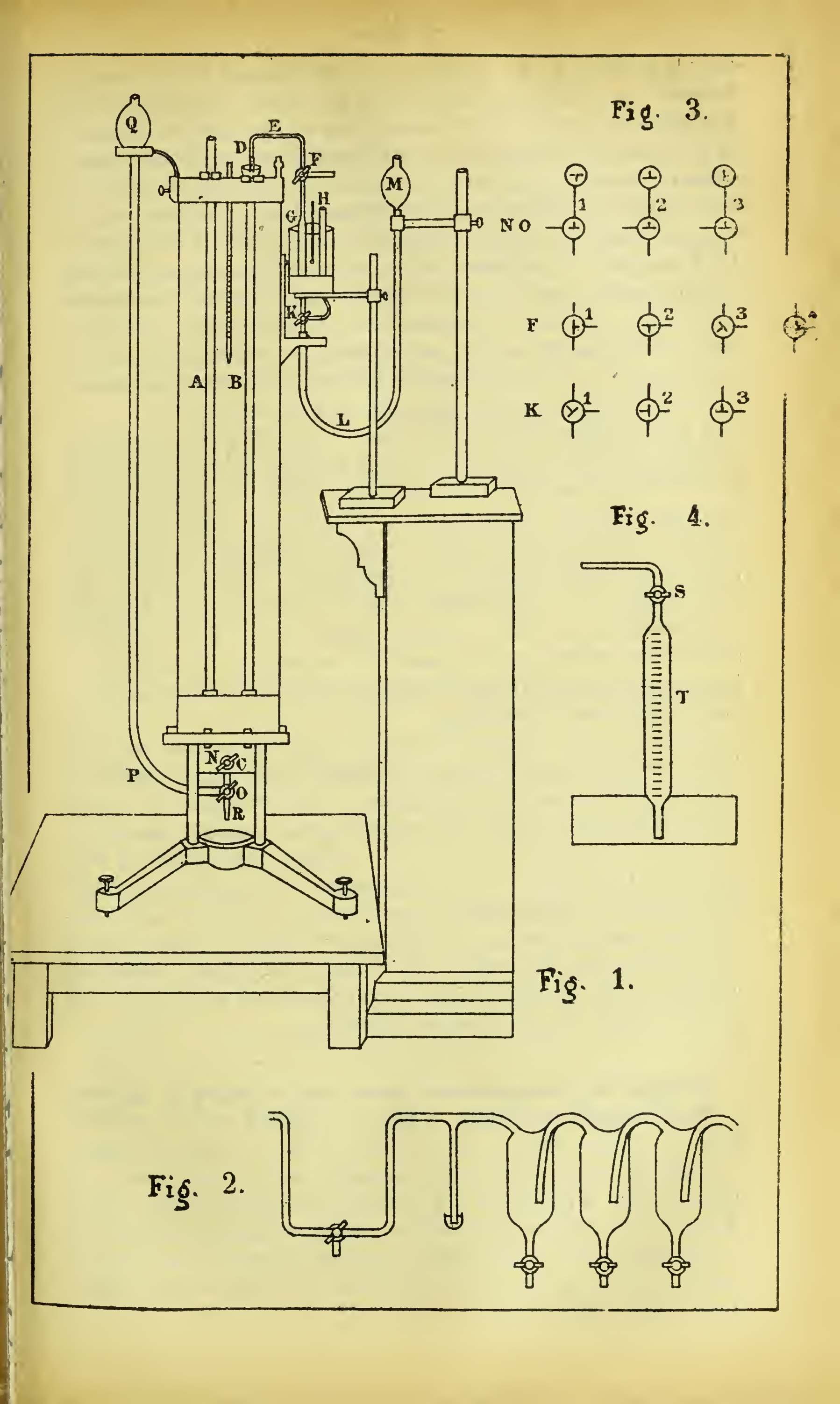
X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil pour l'analyse des gaz. — MM. CHATERNIKOFF et SETCHENOFF (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, p. 10-17). — Le mode d'analyse décrit ci dessous est une modification du procédé eudiométrique de Bunsen, dont il atteint la précision et dont il se distingue par la rapidité des diverses opérations. Une analyse de gaz contenant de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique ne demande guère qu'une heure avec cet appareil. Ce dernier se compose (Fig. 1) d'un ensemble A C B formant manomètre et entouré d'une colonne d'eau. Le tube B, de 1 mètre de hauteur, est ouvert dans le haut qui s'évase en entonnoir. Un tube D G K H, formant également manomètre, peut se fixer dans la partie étranglée de l'entonnoir, laquelle est rodée et forme avec le tube un joint étanche pour les gaz. (La partie évasée de l'entonnoir se remplit de mercure au moment voulu.) Ce tube manométrique DGKH baigne également partiellement dans l'eau et la partie DE, qui se fixe dans l'entonnoir, est capillaire et à parois épaisses. Sur ce tube est branché un robinet à trois voies F, au moyen duquel on peut introduire l'H nécessaire à l'analyse eudiométrique dans le tube B et l'air à analyser (s'il s'agit d'une analyse d'air) dans le tube G du petit manomètre. Le robinet K, également à trois voies, entre G et H, sert à faire communiquer les deux tubes entre eux et chacun en particulier avec le tuyau en caoutchouc L M, par lequel on introduit le mercure dans GKH. Les robinets en acier et à trois voies N et O, renfermés dans la garniture en acier C, remplissent le même but vis-à-vis du grand manomètre. Il est facile de voir qu'au moyen de ces derniers robinets, on peut faire communiquer, soit séparément, soit simultanément, les tubes A et B entre eux ou avec le tuyau de vidange R, ou avec le tuyau de caoutchouc PQ. Ce dernier sert non seulement au remplissage du manomètre, mais bien aussi à provoquer les changements rapides de niveau du mercure dans l'un ou l'autre tube. Comme accessoires, nous ne parlerons que de l'obtention de l'hydrogène, que l'on produit par l'action de SO^4H^2 sur du zinc

en grenailles. Le gaz produit traverse successivement quatre flacons laveurs contenant et par ordre une solution de soude, d'azotate de plomb, de soude et de l'eau. A la suite se trouve un tube de sûreté et un robinet à trois voies (Fig. 2), qui permet, sans interrompre la marche de la pompe, de vider à plusieurs reprises l'appareil de l'air qu'il contient et de le remplacer par de l'hydrogène. Dans la première phase de l'analyse, l'hydrogène remplit une partie de B et le tube D E jusqu'au robinet F exclusivement, et l'air à analyser une partie du tube G et une des voies intérieures du robinet F. Dans la deuxième phase, les deux gaz se trouvent ensemble dans l'eudiomètre et le tube D E et le manomètre G K H sont pleins de mercure. Il est donc nécessaire de déterminer ces volumes. Les mesures se lisent avec les deux manomètres entourés d'eau. On remplit le tube B de mercure jusqu'au rodage de l'entonnoir et on y ajuste D E, lequel porte un trait D situé un peu au-dessus du joint rodé. Les volumes dans l'eudiomètre se mesurent en soutirant le mercure par R et en le pesant. Le volume intérieur de D E se mesure deux fois absolument plein de mercure, et à partir de D toujours jusqu'à F exclusivement. On recueille le mercure par la branche horizontale de F et on le pèse. La mesure des volumes de G se fait comme les précédentes ; il est donc inutile d'y insister.

Dans ce qui suit, les positions des divers robinets pendant les différentes opérations que nécessite l'analyse seront représentées par des numéros. (Voir la Fig. 3 avec les robinets.) On commence par introduire du mercure dans A et B presque jusqu'au haut (NO_1), puis dans chacun d'eux une hauteur égale (15 à 18 mm.) d'une solution à 7 pour 100 de soude, et l'on abaisse le niveau dans les tubes A et B jusqu'à moitié de leur hauteur. On joint ensuite les deux manomètres en fixant le tube D E dans le joint rodé, qui doit être bien sec, et on remplit de mercure l'évasement de l'entonnoir. Le manomètre G K H se remplit à son tour de mercure G presque jusqu'au robinet F et à H jusqu'à moitié de la hauteur. Ensuite ($NO_2 F_1 K_1$) on réunit F par sa branche horizontale au tuyau amenant l'hydrogène, qui se substitue à l'air de l'eudiomètre, comme il a été dit plus haut. On arrête l'introduction d'hydrogène quand ce dernier occupe dans l'eudiomètre le volume nécessaire à l'analyse (F_2). Pour introduire dans G l'air à analyser contenu dans le récipient T (Fig. 4), dont le tube capillaire situé au delà de S doit être rempli de mercure, on réunit T et F après avoir, au préalable, enlevé l'air de G et rempli de mercure G et les branches intérieures de F, ainsi que le tube horizontal qui en part et que l'on réunit au tube partant de S. Ceci fait, on abaisse L M pour produire une aspiration ; on met K


Fig. 3.
Q
E
D
F
M
H
G
N O
1
2
3
F
K
A
B
L
K
Fig. 4.
S
T
N
C
P
O
R
Fig. 1.
Fig. 2.

dans la position K_2 et on ouvre avec précaution S. Une fois le volume d'air voulu introduit (F_3K_3), on égalise les températures de l'eau entourant les deux manomètres et l'on note les volumes et les pressions des deux gaz. L'air dans G est saturé de vapeur d'eau et, dans l'endiomètre, la tension de la vapeur d'eau est donnée par la solution sodique à 7 pour 100 de NaOH. Il va de soi que, dans les déterminations des pressions, il n'y a pas à tenir compte de la solution sodique et que les hauteurs se notent à partir de la coupole du ménisque de mercure. On fait ensuite passer l'air de G dans B et, pour cela, il suffit de placer d'abord, avec précaution, K en (K_2), puis F dans la position (F_4), car on s'est arrangé d'avance pour que la pression de l'hydrogène dans B soit sensiblement moindre que celle de l'air dans G.

B contient donc maintenant tous les gaz (K_1F_2) et l'appareil DGKH est plein de mercure. Par un mouvement de bas en haut et de haut en bas de PQ, on accélère l'absorption de CO^2 par la solution de soude jusqu'à niveau constant. Il suffit ensuite de noter le volume du gaz avant et après le passage de l'étincelle pour avoir toutes les données nécessaires à l'analyse, qui se fait naturellement à la température ambiante de la salle. Si la quantité de solution de soude introduite dans B est de 2 cc., elle peut servir pour quatre ou cinq analyses successives, et il suffit d'enlever le mercure de DE par F pour que l'appareil soit prêt à recevoir de nouveau l'hydrogène.

Le nettoyage de l'appareil est très simple. Si le joint rodé est bien étanche, le seul défaut de la méthode réside dans les lectures multiples des volumes de l'hydrogène et de l'air à analyser en des places différentes, d'abord séparément, puis ensemble dans l'eudiomètre, les premières donnant le volume d'air auquel on rapportera les quantités d'acide carbonique et d'oxygène trouvées, les deuxièmes indispensables pour donner la valeur de la contraction sous l'influence de l'étincelle. Les erreurs peuvent donc se multiplier par le nombre des lectures, mais les nombreuses analyses d'air effectuées avec cet appareil ont prouvé que ces erreurs restent dans les limites habituelles. F. S.

Dosage du manganèse dans les minerais de fer. — Méthode Särnstrom. — MM. C. T. MIXER et H. W. DUBOIS (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 385). — *Mode opératoire.* — Dans un vase conique, on introduit 0 gr. 5 de minerai ; on ajoute 15 cc. d'HCl (D = 1 1), et on fait bouillir jusqu'à ce que le résidu soit incolore. S'il est nécessaire, on fond le résidu avec du carbonate de soude. On ajoute quelques gouttes d'AzO^3H pour peroxyder les sels ferreux ou détruire les matières organiques. On évapore légèrement.

La solution est versée dans un vase un peu plus grand, que l'on remplit aux deux tiers d'eau distillée bouillante.

On ajoute alors du carbonate ou du bicarbonate de soude solide, jusqu'à ce que le fer soit complètement précipité. (Pour la fin de la précipitation, il vaut mieux employer une solution de carbonate de soude, afin d'éviter un trop grand excès.)

La solution, non filtrée et chauffée à 80 degrés, est titrée directement par du permanganate, qu'on verse jusqu'à faible coloration rose *permanente* de la liqueur surnageante. Entre chaque addition, il faut agiter vigoureusement le vase conique, afin de faciliter le dépôt du précipité de fer et de manganèse.

La réaction qui se produit est la suivante :

$$3\,MnO^4 + 2\,KMnO^4 + H^2O = 2\,KOH + 5\,MnO^2.$$

Il suffit de multiplier le titre en fer de la solution titrée de permanganate par 0.2946 pour avoir la valeur correspondante en manganèse.

Cette méthode permet de doser en une demi-heure la quantité de manganèse contenue dans un minerai. La fin de la réaction est plus nette que dans la méthode Volhard, surtout pour les faibles teneurs. P. T.

Dosage de la pyrite magnétique dans les pyrites de fer. — M. Ed. F. CONE (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 404). — Quelques pyrites de fer contiennent de la pyrite magnétique en proportions variables, élément qu'il est intéressant de doser exactement, au point de vue de la vente des pyrites et de leur rendement en soufre utilisable dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Mode opératoire. — L'échantillon pulvérisé est passé au tamis 60. On pèse 13 gr. 74, qu'on étend sur une feuille de papier glacé. On passe, à plusieurs reprises, un aimant à travers la poudre pyriteuse. La partie magnétique est séparée de celui-ci en frappant, d'abord légèrement et par petits coups brusques, le sommet de l'aimant, afin de faire tomber les particules de pyrite ordinaire qui peuvent être mélangées à la pyrite magnétique et, ensuite, en séparant cette dernière à l'aide d'un pinceau.

En cinq ou six reprises, toute la pyrite magnétique est ainsi séparée. On la pulvérise finement au mortier d'agate, et on y dose le soufre, comme dans une pyrite ordinaire, par l'eau régale ou par toute autre méthode. Le minerai ne doit pas être pulvérisé plus finement qu'il est indiqué (tamis 60).

Les résultats obtenus sont très satisfaisants. P. T.

Dosage volumétrique du plomb. — M. A. C. BEEBE (*Chemical News*, 10 janvier 1896, p. 18). — Le composé de plomb ramené à l'état d'acétate est titré au moyen d'une solution de ferrocyanure de potassium, en employant comme indicateur une solution saturée d'acétate d'urane. La fin de la réaction est indiquée par la coloration rougeâtre que prend une goutte d'urane placée sur une soucoupe en porcelaine, au contact d'une tâte de la solution en expérience.

La solution de ferrocyanure s'obtient en dissolvant 11 gr. de ce sel dans un litre d'eau; elle se titre au moyen de sulfate de plomb pur ou d'acétate.

La solution d'acétate d'urane doit contenir autant que possible un peu d'acide acétique libre.

La méthode analytique est la suivante : la substance à analyser est dissoute dans AzO^3H, auquel on ajoute un peu de HCl, si cela est nécessaire. Lorsque la dissolution est complète, on l'additionne de SO^4H^2 et on évapore en élevant la température jusqu'à la disparition de fumées blanches d'acide sulfurique. On traite par l'eau froide le résidu, et on ajoute au liquide son volume d'alcool ordinaire; on laisse déposer quelque temps; on filtre et lave le sulfate de plomb à l'eau chaude, puis on traite ce dernier par environ 50 cc. d'une solution de carbonate d'ammonium saturée à froid. On agite fréquemment et vigoureusement pendant quinze minutes environ; on filtre; on lave à l'eau chaude, et on dissout ce carbonate de plomb ainsi formé dans de l'acide acétique étendu chaud. Après refroidissement, on titre avec la solution de ferrocyanure.

En présence de la chaux et de la baryte, les résultats ne sont point faussés. L'arsenic est éliminé par la méthode de traitement. Les composés d'antimoine peuvent être rendus solubles en employant l'acide tartrique dans l'attaque de la substance. Le fer, le cuivre ou le zinc s'éliminent facilement dans les eaux de lavage du sulfate de plomb.

S'il existait dans la substance à analyser quelques composés pouvant influencer sérieusement les résultats, les métaux du groupe du cuivre et de l'arsenic pourraient en être séparés par l'hydrogène sulfuré en solution acide. Les sulfures résultants seraient dissous ensuite dans l'acide nitrique, et la méthode d'analyse serait conduite comme précédemment. H. C.

Réaction de l'eau oxygénée (*Revue intern. des falsifications*, janv.-fév. 1896, p. 15). — On emploie deux solutions : la première renfermant 0 gr. 30 de bichromate de potasse et 0 gr. 25 d'aniline par litre ; la seconde renfermant 5 pour 100 d'acide oxalique.

On ajoute à 10 cc. du liquide 5 cc. de la première solution et 1 goutte de la deuxième.

Il se produit une coloration rouge violette plus ou moins marquée, qui permet de déceler 1 pour 1,400,000 d'eau oxygénée.

Cette réaction ne serait voilée ni par les sucs des plantes ni par les acides azotés, mais par le chlorure de chaux et les hypochlorites.

La résazurine, indicateur pour l'alcalimétrie. — M. L. CRISMER (*Bull. Assoc. Belge des chim.*, avril 1896, p. 22). — La résazurine ($C^{12}H^7AzO^4$) est la diazorésorcine de Weselsky. Elle est peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'alcool. Son meilleur dissolvant est l'éther acétique. Elle se dissout avec une coloration d'un bleu intense superbe, dans les solutions de carbonates alcalins, des alcalis et dans l'ammoniaque. Les acides la font virer au rouge.

Pour préparer le liquide devant servir d'indicateur, on dissout 0 gr. 20 de résazurine dans 40 cc. d'ammoniaque N/10 et on complète le volume d'un litre avec de l'eau. Cette solution est d'un bleu intense, et paraît rose par transparence. Elle est d'une grande stabilité, car l'auteur se sert d'une solution préparée en 1887. Deux ou trois gouttes de cette solution suffisent pour teinter en bleu de ciel 200 cc. d'eau.

La résazurine vire comme le tournesol, mais avec des teintes plus brillantes.

Pour un titrage, on emploie 2 à 3 gouttes de la solution ci-dessus indiquée.

Le passage de la teinte bleue à la teinte rose s'observe facilement par l'addition d'une goutte de solution normale décime des acides sulfurique, chlorhydrique, oxalique, et par l'ammoniaque, les alcalis et le *borax*.

On peut commodément, à l'aide de ces indicateurs, préparer une solution alcaline décinormale de borax, et on sait que le tournesol et la phtaléine ne peuvent être employés à cet usage.

Par contre, la résazurine ne donne plus d'indications certaines avec l'acide azotique. Pas plus que le tournesol et l'orangé n° 3, elle ne peut servir au titrage des acides organiques monobasiques. Comme la phénolphtaléine et le tournesol, mais dans des limites beaucoup moindres cependant, elle est sensible à l'action de CO^2.

Si l'on veut utiliser la résazurine sous forme de papier réactif, il faut que celui-ci soit fraîchement préparé, car les papiers bleus à la résazurine rougissent par suite de la réduction du produit à l'état de résorufine.

Pour donner une idée de la sensibilité de l'indicateur, on peut

citer l'expériencee suivante : Dans un petit ballon en verre, on chauffe 200 à 300 cc. d'eau teintée en rose par un peu de résazurine acide (indicateur traité par SO^4H^2 très dilué jusqu'à teinte rouge). Bien avant d'atteindre l'ébullition, la liqueur bleuit sous l'action des alcalis provenant de l'attaque du verre par l'eau. X. R.

Nouvelle méthode de dosage de la caféine. — M. GOMBERG (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 331). — L'emploi de l'iode en solution dans l'iodure de potassium, comme réactif général des alcaloïdes, date de 1839. R. Wagner l'employa le premier au dosage des bases végétales, et donna ainsi son nom au réactif. Ce fut surtout sur la quinine et la cinchonine que ses essais se portèrent. Schweissinger appliqua cette méthode au dosage de la strychnine et de la brucine. Enfin, récemment, Kippenberger, dans ses recherches sur la séparation des alcaloïdes en toxicologie, démontra que cette méthode est une des meilleures actuellement connues. Il opère à peu près suivant la méthode originale de Wagner.

L'alcaloïde est dissous dans l'eau acidulée ; on ajoute une solution au 1/10 ou au 1/20 normale d'iode dans l'iodure de potassium, graduellement, jusqu'à précipitation complète de l'alcaloïde : à ce moment, le liquide surnageant est légèrement coloré par l'excès d'iode. Au lieu de filtrer et de laver, on laisse reposer, et on décante ou on filtre une partie aliquote de l'eau-mère. On titre alors l'excès d'iode par une liqueur titrée d'hyposulfite de soude.

On admet ordinairement que le précipité a pour formule : Alc. HI. I^2, c'est-à-dire est un iodhydrate d'iodure de l'alcaloïde.

La quantité d'un alcaloïde précipité par un volume connu de réactif de Wagner est calculée d'après cette formule.

Jörgenson a démontré cependant que les différents alcaloïdes ne donnent pas des précipités de même composition, même dans des conditions semblables. Ainsi, la morphine donne, avec le réactif de Wagner, Alc. HI. I^3 ; la codéine et la caféine donneraient Alc. HI. I^4.

Wagner, en décrivant sa méthode, donne une liste des alcaloïdes complètement précipités par l'iode, et mentionne que la caféine, la théobromine, la pipérine et l'urée ne sont pas précipitées. La non-précipitation de la caféine, par le réactif de Wagner, était donnée jusqu'ici comme un caractère la distinguant absolument des autres bases végétales. D'après l'auteur, cela est contraire à la réalité, la caféine offrant entièrement les mêmes caractères.

La plupart des alcaloïdes sont insolubles ou très légèrement solubles dans l'eau, tandis que leur sels sont très solubles.

Le réactif de Wagner est employé en présence d'un sel de l'alcaloïde, de préférence en solution acidulée. Pour la caféine, l'addition du réactif Wagner, suivie ou précédée de légère acidulation, donne toujours lieu à un précipité rouge foncé, amorphe.

La composition de ce periodure est $C^8 H^{10} Az^4 O^2 HI. I^4$.

Toutes les méthodes de dosage de la caféine sont basées sur l'extraction de l'alcaloïde par un dissolvant neutre, le chloroforme, en particulier.

L'extrême sensibilité du réactif de Wagner, pour la caféine, a amené l'auteur à l'employer comme moyen de dosage. Les résultats obtenus ont été très bons.

La solution contenant l'alcaloïde ne doit contenir, naturellement, aucun autre corps pouvant réagir sur l'iode du réactif de Wagner. Le mode opératoire suivant est recommandé :

Mode opératoire. — Le produit à analyser est mis à digérer pendant quelque temps dans de l'eau tiède, puis refroidi. On en fait un volume déterminé et on filtre. Une parti aliquote du filtrat est précipitée par le sous-acétate de plomb, puis filtrée. La totalité ou une partie aliquote du liquide est traitée par $H^2 S$, puis filtrée à nouveau. On fait bouillir et on divise le liquide ainsi filtré en deux parties égales. Chacune d'elles est traitée par un volume connu de solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium. La première sans addition d'acide, la seconde avec addition de 1 cc. de SO^4H^2 concentré pour 50 cc. de liquide.

On laisse reposer cinq à dix minutes, et on prélève soit après décantation, soit après filtration sur du coton de verre, une partie aliquote du liquide surnageant et l'excès d'iode est titré avec une solution décinormale d'hyposulfite de soude.

La première partie, qui ne contient que l'acide acétique, sert à indiquer si, après la filtration du sulfure de plomb, le filtrat contient un corps quelconque, autre que la caféine, qui soit de nature à précipiter le réactif de Wagner, car la caféine, même en présence d'un assez grand excès d'acide acétique, n'est pas précipitée.

S'il y a eu absorption d'iode, cette quantité doit être retranchée du chiffre trouvé dans le second dosage. La différence représente l'iode ayant servi à former le periodure de caféine. Cette quantité, multipliée par 0.3834, donne la quantité de caféine contenue dans le volume du liquide employé.

Les caractères du précipité de periodure de caféine sont les suivants :

A l'état sec, il se présente sous la forme d'une poudre amorphe bleu violet, fondant à 213 degrés. Il absorbe l'humidité de l'air en perdant de l'iode. Se décompose légèrement à 100 degrés. Se dissout rapidement dans l'alcool chaud, mais en se décomposant en

iode et caféine. Est plus soluble dans l'alcool méthylique, d'où il se dépose spontanément en beaux cristaux à reflets métalliques bleu foncé, formés de prismes à six pans. Insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine. Soluble sans décomposition dans l'éther acétique chaud, d'où il se sépare, à froid, sous forme de poudre cristalline de couleur sombre, fondant à 215 degrés. P. T.

Titrage de la quinine. — M. A. H. ALLEN (*The Analyst*, avril 1896, p. 85). — Le point essentiel, dans le titrage dosimétrique des alcaloïdes, est l'emploi des indicateurs et la manière de les appliquer. L'orangé de méthyle, l'acide rosolique, la phloxine, la phénol-phtaléine, la galléine, le lacmoïde, la teinture de bois du Brésil, le bois de campêche, le tournesol et la cochenille ont tous été employés et ont trouvé des défenseurs.

Les réactions des alcaloïdes et des bases organiques avec les indicateurs ont été très imparfaitement étudiées ; il a été cependant établi que certains de ces composés sont alcalins au tournesol, mais c'est seulement dans ces dernières années que les chimistes se sont occupés du dosage des alcaloïdes au moyen des acides titrés. La phénol-phtaléine ne peut être employée ; le tournesol peut être employé dans beaucoup de cas, mais son indication n'est pas constante ; l'orangé de méthyle donne, dans la majorité des cas, une exactitude très suffisante et sa réaction finale est très nette ; la cochenille, la teinture de bois du Brésil et de campêche sont aussi très fréquemment employés.

Dans le dosage de la quinine, une anomalie se présente, laquelle a trompé plus d'un observateur. Le sulfate de quinine ordinaire du commerce a la composition suivante :

$$(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2H^2SO^4$$

et, quoique neutre à la teinture de bois du Brésil et de campêche et à la cochenille, est fortement alcalin à l'orangé de méthyle. Avec les premiers indicateurs, la neutralité est donc atteinte quand l'acide titré a été suffisamment ajouté pour convertir la quinine en sulfate contenant 2 atomes de quinine : au contraire, en employant l'orangé de méthyle, la réaction finale correspond à la formation d'un sulfate $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)H^2SO^4$. De ce fait, en employant ce dernier indicateur, il faut, pour produire la neutralisation, deux fois plus d'acide pour un même poids de quinine que lorsque le titrage se fait en présence des teintures de bois du Brésil, de campêche ou de cochenille. Les acides nitrique ou chlorhydrique, substitués à l'acide sulfurique, agissent de même, les nitrates ou chlorhydrates jouissant des mêmes propriétés que les sulfates vis-à-vis des indicateurs.

Le fait que le sulfate basique de quinine est neutre au bois de Brésil et le sulfate acide au méthylorangé se retrouve dans beaucoup d'autres cas parallèles; le plus intéressant se rencontre dans les phosphates de soude :

NaH^2PO^4 est neutre au méthylorangé.

Na^2HPO^4 est neutre à la phtaléine du phénol.

Na^3PO^4 est neutre au bleu Poirier C4B. H. C.

Réactif de la quinine. — M. JAWOROWSKI (*Pharm. Zeits. für Russl.*, 1896, n° 6). — Mélanger à parties égales les deux solutions suivantes : thiosulfate de soude 10 pour 100, sulfate de cuivre 5 pour 100. Verser goutte à goutte le mélange fraîchement préparé dans 5 cc. du liquide à examiner. En présence de quinine, quinidine, cinchonine ou cinchonidine, il se forme un précipité jaune, amorphe ; mais ce dépôt doit se produire en l'espace d'une minute, car le réactif lui-même, se précipite alors après s'être décomposé. La réaction a lieu non seulement dans une solution aqueuse, mais encore quand l'alcaloïde se trouve dissous dans le chloroforme, l'éther et l'alcool amylique. G. H.

Colorant triple d'Erlich. — M. REINBACH (*Arch. f. Klin. Chirurg.*, d'après *Bull. Soc. de Pharm. de Bruxelles*, avril 1896, p. 117).

Solution saturée d'orangé C	120
— — d'acide rubinique	80
— — de vert de méthyle. . . .	100
Eau.	300
Alcool absolu	180
Glycérine	50

Analyse du lait. — M. DENAEYER. (*Bulletin du service de surveillance des denrées alimentaires*, d'après le *Journ. de pharm. d'Anvers*, avril 1896, p. 144).— Pour le dosage de la caséine dans le lait, l'auteur recommande la précipitation de 10 cc. de lait par 200 cc. d'alcool à 95° et le dosage de l'azote dans ce précipité par la méthode de Kjeldhal.

De cette manière, la précipitation de la caséine est complète, la filtration est facile et rapide, si l'on prend la précaution de laisser déposer le précipité pendant quelques heures, et l'on peut introduire le précipité avec le filtre, après lavage à l'alcool, puis à l'éther, directement dans le ballon de Kjeldhal pour la décomposition sulfurique.

Ce procédé, dit l'auteur, n'expose pas, comme d'autres, à une surcharge d'azote due aux autres matières azotées du lait.

A propos de ces analyses, M. Denaeyer fait remarquer que l'incinération au rouge entraîne la volatilisation d'une portion notable de chlorures alcalins, et qu'il serait utile d'unifier autant que possible les conditions des incinérations. X. R.

BIBLIOGRAPHIE

Agenda du Chimiste pour 1896, 1 vol. de 584 pages (Hachette et Cie, éditeurs). — *Prix, 2 fr. 50.* — L'Agenda du Chimiste, fondé en 1877 par SALET, et présenté sous le patronage de WURTZ, complété et corrigé à chaque nouvelle édition, a doublé de volume depuis l'origine. Il est publié actuellement par MM. COMBES, Ch. GIRARD, GRINER et PABST. Il n'est pas besoin ici de faire l'éloge et la description de ce petit volume, que connaissent tous les chimistes, et qui a sa place marquée dans tous les laboratoires.

L'édition de 1896 s'est enrichie d'un grand nombre de documents nouveaux, parmi lesquels nous citerons :

La Table des températures et pressions critiques actuellement connues (42).

La Table (45), communiquée par M. Sidney Yung, et donnant de 10 degrés en 10 degrés les tensions de vapeur de divers corps, exprimées en millimètres de mercure.

Les Tables (80 et suiv.) donnant les poids spécifiques des solutions d'acide azotique, chlorhydrique, sulfurique, acétique, et de plusieurs solutions salines.

Les Tableaux des raies caractéristiques des éléments, ainsi que celui des principales espèces minérales, ont été entièrement revus et complétés par M. A. DE GRAMONT.

Une nouvelle Table pour le calcul des dosages d'azote.

Enfin, le chapitre Dosage par électrolyse, qui a été complètement refait par M. DUPONT.

Le Supplément de 1896 contient deux notices : L'Œuvre médicale de Pasteur, par M. E. Roux, et l'Argon et l'Helium, par M. CHARON.

X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Deuxième Congrès international de chimie appliquée. — Le deuxième Congrès international de chimie appliquée, qui doit avoir lieu à Paris en 1896, sera tenu du 27 juillet au 6 août. Nous indiquerons ultérieurement le local où auront lieu les séances.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un chimiste expérimenté, bon analyste et au courant de la fabrication des vernis, demande une situation, excellentes références.

S'adresser à M. Schlumberger, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

7365. — Paris. Impr. Éd. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'acide tartrique libre dans les vins;

Par M. L. MAGNIER DE LA SOURCE.

Un de mes collègues me pose la question suivante :

« Lorsqu'un vin renferme de l'acide tartrique libre, peut-on déterminer la proportion exacte de cet acide en dosant la crème de tartre par le procédé de MM. Berthelot et de Fleurieu :

« 1° Dans le vin lui-même;

« 2° Dans le vin additionné d'acétate de potasse en excès, et en « retranchant le premier résultat du second ?

« La valeur trouvée pour l'acide tartrique me semble devoir « être trop faible, ajoute mon correspondant, puisque l'acétate « de potasse dissout la crème de tartre, ainsi que vous l'avez dit « dans une note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des* « *sciences* en novembre dernier. Néanmoins, je serais désireux « de savoir si vous avez confirmé, dans le cas spécial dont je vous « entretiens, la solubilité du tartre en présence d'un mélange « d'alcool et d'éther, lorsque le vin dans lequel on cherche à « provoquer la précipitation renferme de l'acétate de potasse en « excès ? »

Comme la question peut intéresser quelques-uns de mes collègues œnologues, j'ai cru intéressant de résumer ici la réponse que j'y ai faite.

Je prie d'abord mon correspondant de vouloir bien remarquer que personne, à ma connaissance, n'a jamais conseillé, pour le dosage de l'acide tartrique libre, l'emploi de l'acétate de potasse, sans recommander en même temps l'addition d'une certaine quantité d'acide acétique qui en atténue le pouvoir dissolvant. Mais, comme il n'en demeurait pas moins intéressant de savoir si, après un long repos en présence du mélange éthéro-alcoolique, le tartre refuserait de se précipiter spontanément dès que le vin renfermait de l'acétate de potasse, j'ai institué l'expérience suivante :

Trois fioles semblables et de 200 cc. de capacité ont reçu :

a) La première, 20 cc. d'un vin additionné de 13 gr. 50 d'acide tartrique par litre (1), 5 cc. d'eau distillée et 100 cc. du mélange alcool-éther.

b) La seconde, 20 cc. du même vin, 5 cc. d'une solution concentrée d'acétate de potasse, et 100 cc. du mélange alcool-éther.

c) La troisième, 20 cc. du même vin, 5 cc. d'une solution concentrée de bromure de potassium, et 100 cc. du mélange alcool-éther.

(1) Ce vin, avant toute addition, renfermait 2 gr. 50 de tartre par litre.

Après deux jours de repos à une température voisine de zéro, on a dosé le tartre déposé dans les trois fioles.

Il a été trouvé :

En *a*.	Tartre par litre de vin.			6 gr. 96
En *b*.	—	—	—	11 gr. 60
En *c*.	—	—	—	19 gr. 20

Il est donc évident qu'en *b*, une très importante fraction du tartre qui aurait dû se précipiter est demeurée en solution.

On remarquera, d'autre part, que :

$$c - a = 19 \text{ gr.} 20 - 6 \text{ gr.} 96 = 12 \text{ gr.} 24$$

Comme vérification, j'ai réuni le liquide filtré en *a* à l'alcool-éthéré du lavage, et, au mélange ainsi obtenu, j'ai ajouté du bromure de potassium pulvérisé. Après quarante-huit heures, le nouveau précipité de tartre formé fut dosé à son tour, et son poids trouvé égal à 12 gr. 16, c'est-à-dire à un nombre presque identique à la différence $c - a$ calculée plus haut.

D'autre part, la proportion de tartre trouvée en *c*, diminuée du tartre primitivement contenu dans le vin, donne, pour le tartre correspondant à l'acide tartrique introduit :

$$19 \text{ gr.} 20 - 2 \text{ gr.} 50 = 16 \text{ gr.} 70,$$

et comme 188 de tartre renferment 150 d'acide tartrique, le poids d'acide tartrique libre, déduit de l'expérience, serait :

$$\frac{16 \text{ gr.} 70 \times 150}{188} = 13 \text{ gr.} 30$$

au lieu de 13 gr. 50, tandis qu'avec le traitement par l'acétate de potasse, l'acide tartrique libre trouvé serait 7 gr. 20, soit un déficit de près de 50 pour 100.

Ce déficit est, à coup sûr, beaucoup moindre, lorsqu'on ajoute de l'acide acétique au mélange *b*. Il suffit, pour s'en rendre compte, de réunir le liquide filtré en *b* à l'alcool-éthéré de lavage, et de partager ce mélange en deux parties. A l'une, on ajoute de l'acide acétique en excès, l'autre est conservée sans aucune addition.

Au bout de vingt-quatre heures, la première fiole renferme une abondante cristallisation de tartre ; la seconde n'a pas fourni le moindre dépôt.

J'espère avoir réussi à convaincre mon correspondant de la nécessité de renoncer à l'emploi de l'acétate de potasse, et lui avoir montré en même temps combien sont exacts les résultats obtenus en se servant, soit du chlorure, soit du bromure de potassium pour provoquer la précipitation de l'acide tartrique libre, soit dans le vin, soit dans tout autre liquide.

Les phosphates naturels et industriels;

Par M. Henri LASNE.

III. — OBSERVATIONS SUR LE RÉSIDU INSOLUBLE.

J'ai conseillé, dans un précédent article, d'attaquer les phosphates par l'acide chlorhydrique, d'évaporer à sec, en mouillant à plusieurs reprises, afin d'insolubiliser la silice, et de dissoudre dans une quantité ménagée d'acide chlorhydrique étendu en chauffant une demi-heure.

En filtrant sur un filtre taré, puis incinérant, on a, par la différence des poids, une idée de la quantité de matières organiques insolubles dans les acides; nous reviendrons sur ce point.

Le résidu insoluble calciné est, en général, complètement blanc, et ne contient que des traces de fer tout à fait négligeables. Le plus souvent, il est composé de silice en grains, quartz et calcédoine, de silice gélatineuse insolubilisée, de silicate d'alumine et d'alcalis, potasse et soude, qui restent presque entièrement dans ce résidu, en combinaison avec les silicates alumineux.

Mais il convient ici de faire une observation importante. Lors de l'attaque par l'acide chlorhydrique étendu, il s'est formé de l'acide fluosilicique, qui, par la concentration et l'évaporation à sec, s'est décomposé en fluorure de silicium gazeux. Il s'est donc perdu par volatilisation une quantité de silice proportionnelle à la teneur du produit en fluor, d'après la formule $Si\,Fl^2$, soit $Si\,O^2$ pour 2 Fl.

J'ai, en effet, constaté par des expériences précises :

1° Qu'il ne restait pas de fluor dans le résidu de l'évaporation à sec ;

2° Que, si l'on condensait les vapeurs distillées pendant cette évaporation, on trouvait, dans le liquide obtenu, un équivalent de silice pour 2 équivalents de fluor.

Par exemple, dans une expérience ainsi faite, pour 0.0525 de fluorure de calcium obtenu du liquide distillé, j'ai trouvé 0.0220 de silice, au lieu de 0.0202, chiffre théorique.

D'où cette conséquence que le résidu insoluble pesé ne contient pas toute la silice du produit initial, et qu'il est nécessaire de corriger le chiffre trouvé en raison de la teneur en fluor, soit 0.3846 de silice pour 1 de fluorure de calcium : résultat à ajouter à la silice du résidu insoluble.

Ce qui précède suppose que la silice est en grand excès dans le produit à analyser : s'il n'en était pas ainsi, les conséquences ci-dessus seraient erronées. Cela se présente parfois avec les phosphates très riches ne contenant que fort peu de gangue. On serait alors dans l'incertitude, si l'on ne tournait la difficulté en ajoutant au produit à attaquer une petite proportion (5 0/0 environ) de

silice pure précipitée, pesée exactement après calcination. On retranchera le poids ainsi ajouté du résultat final.

Il m'est arrivé une fois, dans l'analyse d'un ossement fossile, provenant de Gourbesville, de trouver un résidu insoluble, uniquement constitué de fluorure de calcium : je n'avais pas ajouté de silice. On voit, d'après cela, combien il est nécessaire d'analyser ce résidu, car, dans un cas semblable, l'analyse se trouverait faussée.

En général, le résidu insoluble est un mélange de silice et de silicate d'alumine, à peu près exempt de fer et de chaux. On peut lui appliquer les méthodes ordinaires de désagrégation des silicates.

Le plus simple est de le traiter par l'acide fluorhydrique et d'évaporer à plusieurs reprises dans la capsule de platine où il a été pesé ; la silice est ainsi éliminée et on peut la doser, sinon avec une rigueur absolue, du moins avec une approximation très suffisante par perte de poids, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, évaporé à nouveau et calciné.

Le nouveau résidu est redissous dans l'acide sulfurique, et on cherche si, comme cela a lieu habituellement, il ne contient que de l'alumine et des alcalis.

On doit y rechercher notamment l'acide phosphorique. S'il s'en trouvait, cela indiquerait la présence (très rare) de certains phosphates insolubles dans l'acide chlorhydrique, tels que l'amblygonite, la monagite, etc., qu'il faudrait spécialement rechercher, car cela aurait un grand intérêt scientifique.

L'acide titanique et la zircone peuvent également faire partie de ce résidu, et il est utile de les y caractériser.

Les éléments rares, même en proportion très minime, peuvent en effet donner de précieuses indications sur l'origine du phosphate qu'on étudie.

Quoique je n'aie jamais rencontré, jusqu'à présent, de baryte ni de strontiane en proportion appréciable, il faut avoir égard à ces deux substances. Il est même un cas spécial où cela a un intérêt pratique : le plâtre de Paris contient une notable quantité de sulfate de baryte, et la présence de ce corps dans un superphosphate (d'os, par exemple) révèle l'addition de plâtre au produit qu'on examine.

Il y a donc un intérêt, autant pratique que théorique, à examiner avec soin le résidu insoluble obtenu. On rencontrera dans sa composition, plus souvent qu'on ne serait porté à le croire, de précieuses indications.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Purification de l'hydrogène sulfuré arsenical au moyen de l'iode. — M. SCHLAGDENHAUFFEN (*Bulletin Commercial*, avril 1895, p. 178). — Le professeur Skraup a publié une étude critique d'un procédé nouveau de préparation d'hydrogène sulfuré pur, à l'aide du sulfure de fer et de l'acide chlorhydrique du commerce (1).

Le gaz obtenu dans ces conditions renferme toujours de l'hydrogène arsénié, dont se débarrassent Jacobson et Brunn (*Berl. Ber.*, 20, p. 1099, et 21, p. 2546) en le faisant passer sur de l'iode. Ce métalloïde transforme l'hydrogène arsénié en iodure d'arsenic et acide iodhydrique, d'après l'équation connue

$$AsH^3 + 3I^2 = AsI^3 + 3IH.$$

L'iodure d'arsenic reste fixé à la partie antérieure du tube en U rempli d'iode, tandis que l'acide iodhydrique est entraîné avec le reste du gaz.

En attaquant le sulfure de fer commercial par l'acide chlorhydrique, la majeure partie de l'hydrogène arsénié se dégagerait, d'après Otto (*Berl. Ber.*, 16, p. 2950), au début de l'opération. De sorte que, en laissant se perdre les premières portions, on obtiendrait, à la fin, de l'hydrogène sulfuré presque complètement exempt d'arsenic.

Il n'en est rien, d'après les expériences récentes du Dr Skraup, qui trouve autant d'hydrogène arsénié dans un cas que dans l'autre. Pour le démontrer, il fait passer le gaz dans une solution de soude caustique à 8 pour 100, afin d'absorber l'hydrogène sulfuré, et il recueille le reste dans l'acide azotique étendu d'une densité = 1.1.

L'hydrogène arsénié, s'il existe, se transforme ainsi en acide arsenique. Évaporant ensuite la solution, traitant le résidu par l'acide sulfurique, et l'introduisant dans l'appareil de Marsh, il obtient des anneaux de même intensité, tant avec les premières portions du gaz qu'avec les dernières.

Le succès de l'opération dépend de la rapidité de l'attaque du sulfure. Si la réaction est trop tumultueuse, l'iode ne peut pas retenir la totalité de l'hydrogène arsénié ; mais, dans le cas où les bulles se dégagent lentement, le gaz est exempt d'arsenic, ainsi que le démontre parfaitement le Dr Skraup. C'est aussi ce que M. Schlagdenhauffen a constaté par de nombreuses expériences.

Mais le savant professeur de l'Université de Gratz ne fait pas mention de l'acide iodhydrique, le deuxième facteur de la réaction indiquée ci-dessous. Cependant il est important de s'en dé-

(1) Voyez *Annales de Chimie analytique*, 15 mars 1896, p. 120.

barrasser, au risque de substituer à l'hydrogène arsénié une impureté qui, dans certains cas, pourrait entacher les opérations. Il suffit, à cet effet, de l'absorber par l'eau.

L'appareil complet de Jacobson et Brunn se compose donc d'un premier flacon, dans lequel s'effectue l'attaque, d'un laveur, d'une colonne de dessiccation à chlorure de calcium, d'un tube en U contenant de l'iode, et, enfin, d'un dernier laveur pour retenir l'acide iodhydrique. On perd, il est vrai, un peu d'hydrogène sulfuré, qui est absorbé en même temps que l'acide iodhydrique, mais cette quantité est insignifiante. Au lieu de se servir d'acide chlorhydrique ordinaire, qui renferme souvent des quantités énormes d'arsenic, dont l'élimination nécessiterait l'emploi de beaucoup d'iode, M. Schlagdenhauffen prend de préférence l'acide chlorhydrique étiqueté pur, qui ne contient que des traces d'arsenic.

L'élimination de l'acide iodhydrique devient indispensable, surtout quand il s'agit de faire réagir l'hydrogène sulfuré sur un oxyde, un métal ou un alliage. Dans ces cas, la température étant très élevée, l'hydrogène sulfuré et l'acide iodhydrique, s'ils existent simultanément, se décomposeront en partie dans le tube, et les métalloïdes mis en liberté réagiront l'un sur l'autre. De plus, les gaz non décomposés, recueillis dans un dernier flacon, se dissoudront dans un véhicule approprié et fourniront une dissolution contenant les produits de la réaction finale. En admettant, par exemple, que l'oxyde, le métal ou l'alliage à examiner soient souillés par de l'arsenic, il se formera du sulfure d'arsenic, qui sera entraîné par le courant gazeux et recueilli dans un flacon renfermant de l'ammoniaque.

Si le gaz est souillé par l'acide iodhydrique, il se produira en même temps de l'iodure d'ammonium. Or, dans le cas où l'on se propose de déterminer la présence de l'arsenic, on évaporera la solution ammoniacale, et on obtiendra un résidu sec contenant du sulfoarséniate et de l'iodure ammonique. Traitant ensuite le dépôt par l'acide azotique, puis par l'acide sulfurique et versant la solution refroidie dans l'appareil de Marsh, il peut se faire que l'anneau arsenical n'apparaisse pas à cause de la présence de l'acide iodique. Ce dernier, en effet, sera réduit, tout d'abord, par l'hydrogène naissant, avant l'acide arsenique, et, comme cette réduction peut durer plus ou moins longtemps, suivant la quantité d'acide iodique existant dans le mélange, on pourrait être tenté de conclure à l'absence de l'arsenic si l'on arrêtait trop tôt le fonctionnement de l'appareil de Marsh. Voilà le motif pour lequel il est indispensable d'éliminer l'acide iodhydrique, avant de faire passer le gaz sur les composés qu'il s'agit de sulfurer.

En résumé, la méthode de Jacobson et Brunn, pour la purification de l'hydrogène sulfuré arsenical, fournit d'excellents résultats, à la condition de n'opérer l'attaque du sulfure par l'acide qu'avec beaucoup de ménagement et d'éliminer complètement l'acide iodhydrique qui prend naissance pendant la réaction.

Dosage volumétrique du mercure par l'iodure de potassium. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, avril 1896, p. 97). — Ce procédé a été indiqué en 1863 par Personne, qui admit que la double décomposition entre le sel mercurique et l'iodure était intégrale, et se faisait suivant la formule :

$$HgCl^2 + 4KI = HgI^2 2KI + 2KCl.$$

De sorte qu'une solution renfermant 13 gr. 55 de bichlorure de mercure par litre correspondait, volume à volume, à une solution contenant 33 gr. 20 d'iodure de potassium.

Divers auteurs ont constaté qu'il n'en était pas absolument ainsi, et que, dès qu'on avait ajouté 9 cc. 4 à 9 cc. 5 du liquide mercuriel à 10 cc. de la solution iodurée, on avait un précipité persistant. M. Carles (1) a notamment montré que, pour régulariser la réaction et la voir se passer conformément à la théorie, il fallait opérer en milieu alcoolique de degré égal à 17.5.

D'autre part, pour des solutions mercuriques plus diluées que la liqueur étalon de Personne, la dose de sel de mercure nécessaire pour obtenir la réaction finale n'est pas absolument proportionnelle à la dilution et croît plus lentement que celle-ci.

La méthode Personne a été abandonnée pour ces raisons, et aussi parce que son application est trop compliquée. En effet, il faut : 1° que le produit soit à l'état de sel mercurique ; 2° qu'il soit en solution neutre ; 3° qu'il soit exempt de substances déplaçant l'iode des iodures. Pour amener le mercure à l'état de sel au maximum, Personne faisait passer un courant prolongé de chlore dans un mélange de 1 gr. de substance et de 20 gr. de lessive de soude. On élimine ensuite l'excès des produits chlorés par une ébullition prolongée.

Préparation des solutions. — M. Denigès prépare la solution décinormale de mercure en dissolvant 13 gr. 55 de bichlorure pur en présence d'un peu de HCl. On verse le bichlorure dans le matras d'un litre ; on le mouille avec 5 cc. de HCl pur ; on ajoute 10 cc. d'eau environ, et on agite. La dissolution est très rapide. On complète à un litre. Cette liqueur se comporte vis-à-vis de la solution d'iodure comme un liquide neutre.

La solution d'iodure se fait en dissolvant un poids de sel su-

(1) *Journ. de pharmacie*, 1882, p. 226.

périeur à la quantité théorique et en titrant par rapport à la liqueur mercurique. L'auteur conseille d'ajouter à cette solution 1 cc. d'ammoniaque, qui, à cette dose, ne perturbe en rien le dosage, mais assure la conservation indéfinie du réactif.

Pour faire le titrage, on verse 10 cc. de cette solution dans un vase de Bohême placé sur une feuille de papier blanc; on ajoute deux gouttes de solution de bisulfite de soude à 36-40° Baumé, puis on verse le sel mercurique N/10, jusqu'à très faible précipité rougeâtre permanent.

Soit a le nombre de cc. de ce liquide nécessaires pour arriver à ce résultat, il faudra ajouter 100 $(a - 10)$ cc. d'eau à un litre de liqueur iodurée pour avoir la liqueur d'iodure correspondant à la liqueur mercurique N/10.

Influence de la dilution. — L'auteur, ayant fait une série d'expériences en amenant successivement la liqueur N/10 jusqu'à la dilution N/100, a constaté qu'on pouvait établir des formules empiriques pour corriger les chiffres trouvés :

Soit a le chiffre trouvé (nombre de cc. de liqueur mercurique correspondant à 10 cc. d'iodure N/10):

Et soit x la correction *additive* qu'il y aura lieu de faire subir.

Pour les dilutions comprises entre N/10 et N/20, c'est-à-dire a étant compris entre 10 et 20 cc. :

$$x = \frac{(a - 10)^2}{1,000} \times 4$$

Pour les dilutions entre N/20 et N/60 :

$$x = \frac{a^2}{1,000}$$

Et pour les dilutions entre N/60 et N/100 :

$$x = \frac{a - 25}{10}$$

Dans ces conditions, les chiffres corrigés se confondent d'une manière très satisfaisante avec les chiffres théoriques, à condition d'opérer en liqueur neutre ou renfermant une quantité d'acide ne dépassant pas 0 cc. 05 de HCl.

Emploi de l'eau régale pour la chloruration du mercure. — Personne avait repoussé ce mode de chloruration à cause des pertes qu'il entraîne, mais M. Denigès montre que, si une certaine quantité de mercure s'évapore quand on opère en milieu *neutre* et avec une large surface d'évaporation, comme quand on fait bouillir le liquide dans une capsule, on n'observe aucune perte sensible en liqueur *fortement acide* et en se servant d'un tube pour pratiquer le chauffage.

D'autre part, l'addition à l'iodure de potassium de 2 gouttes de bisulfite de soude permet d'obtenir une coloration finale aussi

nette qu'en milieu neutre et en l'absence de produits chlorés, sans qu'il y ait, du reste, par le fait de la présence de ce sel, aucun retard ni avance de la réaction.

Dosage d'une solution mercurielle quelconque. — 1 gr. de matière est placé dans un tube de 12 à 13 cm. de haut sur 18 à 20 mm. de diamètre, avec 2 cc. de HCl concentré et 1 cc. de AzO^3H (on double ces doses d'acide pour le cinabre).

On porte à l'ébullition et on maintient celle-ci continue, en plaçant l'extrémité fermée du tube à essai dans l'air chaud qui surmonte la flamme d'un brûleur, et on agite presque constamment. La substance se dissout d'abord, puis, au bout de très peu de temps, un trouble apparaît dans le liquide, suivi rapidement d'un abondant précipité, si l'on continuait alors à chauffer (1). On arrête alors l'ébullition; on met 5 à 6 cc. d'eau dans le tube; on agite légèrement; on complète à 100 cc. On titre en versant cette liqueur dans 10 cc. d'iodure N/10 additionné de 2 gouttes de bisulfite, jusqu'à coloration rouge faible. Si la quantité de liqueur mercurique est supérieure à 14 cc., on fait subir au chiffre une correction indiquée plus haut. En divisant la constante 1,000 par la quantité de solution mercurique, on obtient le titre centésimal, en mercure, de la substance essayée.

Voici quelques résultats obtenus par l'application de ce procédé :

Substance essayée.	Titre centésimal en mercure.		Différence
—	Trouvé.	Calculé.	pour 100
	—	—	—
Cyanure mercurique	79.37	79.37	»
Calomel.	84.74	84.92	— 0.18
Oxyde mercurique	92.59	92.59	»
Cinabre naturel	85.84	86.21	+ 0.37
Orthoarséniate trimercureux	81.30	81.19	+ 0.11
Sulfate trimercurique.	82.30	82.43	— 0.17
Sulfate mercureux cristallisé	80.65	80.65	»
Sulfocyanure mercurique (2).	63.29	63.29	»

Seuls les iodures de mercure fournissent des chiffres un peu faibles : dans l'action de l'eau régale, il reste une petite quantité

(1) A ce moment, la dose de HCl libre est sensiblement proportionnelle à la quantité de mercure et correspond, quand on a mis la quantité d'eau voulue, à 0 cc. 05 de HCl pur dans la quantité de liqueur nécessaire pour obtenir la réaction finale.

(2) L'attaque de ce sel étant très violente se fait ainsi : on chauffe à l'ébullition 1 gr. de sulfocyanure avec 2 cc. HCl jusqu'à ce que le sublimé de soufre, qui se forme d'abord sur les parois du tube, ait complètement disparu; on retire du feu et on ajoute goutte à goutte au liquide bouilli 1 cc. AzO^3H; on fait bouillir jusqu'à formation du précipité cristallisé, puis on arrive à 100 cc. avec de l'eau, sans se préoccuper de la petite quantité de soufre ayant résisté à l'oxydation.

d'acide iodique; dans le titrage inférieur en présence de bisulfite, l'acide iodique est réduit et transformé en iodure alcalin, qui s'ajoute à celui de la solution N/10 et nécessite l'emploi d'un volume trop grand de liqueur mercurique.

X. R.

Titrage de l'iodure de potassium. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux*, avril 1896, p. 106). — Suivant Mohr, 14 cc. 3 de solution décinormale de bichlorure de mercure donnent un trouble rougeâtre persistant avec 0 gr. 500 d'iodure de potassium; 1 cc. de solution N/10 correspond donc à 0 gr. 03497 d'iodure. M. Carles indique 0 gr. 0353, et l'auteur a trouvé 0 gr. 0351. La moyenne de ces nombres est également de 0 gr. 0351.

Si donc, dans 10 cc. d'une solution d'iodure de potassium du commerce à 3 gr. 51 pour 100, on ajoute une solution N/10 de bichlorure de mercure jusqu'à précipité permanent, la quantité de cette liqueur, exprimée en dixièmes de cc., indique directement le titre de cet iodure.

Pour faire l'essai, on pèse 3 gr. 51 d'iodure à essayer, qu'on dissout dans l'eau; on fait 100 cc.; on prélève 10 cc. de solution qu'on additionne de 1/2 cc. d'une solution saturée à froid de carbonate de soude (15 à 16 pour 100 de sel anhydre) pour neutraliser l'acide libre de la liqueur de bichlorure (1), qu'on ajoute jusqu'à trouble rougeâtre. La lecture directe donne le titre en iodure. Par exemple, s'il a fallu ajouter 9 cc. 5 de bichlorure, le titre de l'iodure est 95 pour 100.

M. Denigès a fait des mélanges divers renfermant de l'iodure. Un mélange renfermant 65 pour 100 d'iodure de potassium et 35 pour 100 d'un mélange de chlorure, bromure, iodate et carbonate, a donné juste 65 pour 100 au titrage.

Un mélange à parties égales d'iodure et d'iodate de potassium a donné 50 pour 100.

Si l'on veut doser l'iodate contenu dans un iodure, il suffit de faire deux essais. Dans l'un, on titre directement comme ci-dessus et on dose l'iodure seul; dans l'autre, on ajoute à la prise d'essai d'iodure 2 à 3 gouttes de bisulfite de soude, pour transformer l'iodate en iodure, puis 1/2 cc. de carbonate de soude et, enfin, le sublimé. Soit a le titre direct et b le titre total; la quantité d'iodate pour 100 s'obtient en multipliant la différence des deux titres par 1.29 :

$$(b - a) \times \frac{214}{166} = (b - a) \times 1.29.$$

X. R.

(1) Voir dans le travail précédent le mode de préparation de cette liqueur.

Détermination du degré d'un liquide alcoolique par la méthode du compte-gouttes. — M. DENIGÈS (*Bul. Soc. de pharm. de Bordeaux*, avril 1896). — Dans ses expériences sur la capillarité, M. Duclaux a fait connaître (*Annales de chimie et de physique*, 1870, page 386) un procédé commode permettant de mesurer d'une manière très approchée le degré d'un liquide alcoolique quelconque.

Ce procédé consiste à prendre une pipette de 5 cc., construite de manière à donner, avec l'eau distillée, à 15 degrés, 100 gouttes de 5 centigr. chacune, et à compter le nombre de gouttes qu'on obtient en laissant s'écouler de la pipette, à la même température, 5 cc. de l'alcool dont on recherche le titre. Puis, lorsqu'on a déterminé le nombre de gouttes, on se reporte à un tableau dressé par M. Duclaux.

Ce tableau n'ayant été publié que par un petit nombre d'ouvrages, M. Denigès propose d'y suppléer en appliquant la formule suivante, dans laquelle n indique le degré alcoolique et g le nombre de gouttes :

$$n = 16 - \sqrt{756 - 5\,g}$$

Voici les chiffres qu'a obtenus M. Denigès en appliquant sa formule, comparés avec ceux qu'on trouve au tableau de M. Duclaux :

Nombre de gouttes (g)	Degré alcoolique (n) D'après Duclaux	Degré alcoolique (n) D'après le calcul
100	0°	0°
102	0°25	0°32
103.5	0°50	0°56
107	1°	1°20
113	2°	2°18
118	3°	3°12
122.5	4°	4°03
126.5	5°	4°89
130.5	6°	5°73
134	7°	6°73
137.5	8°	7°73
140.5	9°	8°69
144	10°	10°

Les différences constatées ne dépassent pas les erreurs d'expérimentation de la méthode. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'azote nitrique en présence de l'azote organique. — MM. PFEIFFER et THURMANN (*Cent. Blatt. für. Agr. Chem.*, 1896, p 120). — En examinant les méthodes jus-

qu'ici employées pour le dosage de l'azote nitrique en présence de l'azote organique, on constate qu'elles sont toutes sujettes à des erreurs. Aussi bien dans la réduction des nitrates avec du zinc et du fer en poudre que dans la méthode de Schlœsing, la présence de grandes quantités de substances organiques azotées produit une influence troublante. L'élimination de l'azote organique n'est jamais totale, même par une coction très prolongée avec les alcalis. Les auteurs sont parvenus, dans le procédé ci-dessous, à détruire complètement les matières azotées en question en les chauffant sous pression avec de la soude caustique. Leur méthode permet de doser l'azote nitrique avec une grande précision, même en présence de grandes quantités d'azote organique. Voici en quoi elle consiste :

On introduit dans un flacon à pression de Lintner 50 cc. du liquide à examiner, et, après avoir ajouté 10 gr. environ de soude caustique, on chauffe à 120-130 degrés pendant dix heures. Le chauffage se fait dans une étuve ordinaire. Après refroidissement, on fait passer le liquide clair dans un ballon distillatoire : le dépôt adhérent aux parois du flacon à pression est détaché par des jets d'eau distillée, filtré et lavé. Les eaux de lavage sont réunies dans le ballon, et le contenu de celui-ci est additionné de soude caustique dans les proportions habituellement usitées pour le dosage de l'azote. Ceci fait, on porte à l'ébullition. jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus trace d'ammoniaque. Pour constater que ce point est atteint, on essaie au tournesol de temps en temps quelques gouttes de vapeur d'eau, qu'on a condensée au moyen d'un tube à boules posé sur le ballon. La réaction de l'alcalinité est beaucoup plus sensible dans le liquide condensé que dans la vapeur chaude. Lorsque tout l'azote organique a été chassé sous forme d'ammoniaque, ce que l'on reconnaît d'une façon certaine en recevant pendant quelque temps la vapeur dans une liqueur titrée d'acide sulfurique dont le titre ne doit pas varier, on joint au contenu du ballon le précipité précédemment recueilli sur un filtre et qu'on a séché pendant l'opération de la distillation. Le filtre est lavé avec un peu d'acide acétique et d'eau et la réduction effectuée avec du fer et du zinc à la manière ordinaire. La distillation demande beaucoup de précautions, à cause de la formation de mousse. Les auteurs expliquent que l'échauffement prolongé sous pression, en présence de la soude caustique, ne fait qu'ébranler les corps organiques azotés, sans les désagréger complètement, mais rend facile ensuite leur décomposition totale à l'ébullition.

Le tableau suivant montre les résultats que cette méthode a donnés dans un certain nombre d'essais :

Quantité d'urine employée	Az. nitrique ajouté	Az. nitrique trouvé	Az^2O^5 dans 100 cc. d'urine	De l'azote nitriqᵉ ajouté il a été retrouvé	
cc.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	0/0
50	»	0.09	0.69	»	»
50	40.20	40.62	»	40.53	101.2
50	»	0.49	3.77	»	»
50	40.02	40.40	»	39.91	99.7
50	»	0.24	1.82	»	»
50	40.02	40.65	»	40.41	101.0
50	»	0.87	6.71	»	»
50	40.02	40.90	»	40.03	100.0

On voit que, si la méthode a le défaut de n'être pas très simple, elle le rachète par sa grande exactitude.

Les auteurs donnent, en terminant, un procédé pour éviter les pertes d'azote ammoniacal qu'éprouvent les fumiers lorsqu'on les soumet à la dessiccation, opération par laquelle il faut toujours passer, la mise en œuvre du fumier frais n'étant pas commode et ne donnant pas des résultats exacts. Ce procédé consiste à les additionner d'un acide organique, l'acide tartrique, dont l'emploi donne de bons résultats, ainsi que le montrent les expériences ci-dessous :

Un mélange de composition connue a été préparé en arrosant de la litière de tourbe avec du carbonate d'ammoniaque en solution avec ou sans addition de nitrate de potasse, suivant le cas. Après avoir ajouté de l'acide tartrique en quantité suffisante, le mélange était rapidement séché et analysé. On a obtenu les résultats suivants, qui montrent que le procédé peut être appliqué avec succès :

Azote employé sous forme de			Total	Trouvé après dessiccation					De 100 p. employées	
Litière de tourbe	Carbonate d'ammoniaque	Salpêtre		Poids de la matʳᵉ sèche	Azote ammoniacal		Azote total		Azote ammoniacal retrouvées	Azote total retrouvées
Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	°/ₒ	Gr.	°/ₒ	Gr.		
0.4015	0.5245	»	0.9260	58.25	0.888	0.5173	1.573	0.9163	98.6	98.9
0.4015	0.5245	»	0.9260	58.00	0.892	0.5174	1.607	0.9221	98.6	100.7
0.4015	0.5245	0.2438	1.1698	59.90	0.882	0.5283	1.943	1.1639	100.7	99.5
0.4095	0.5245	0.2438	1.1878	60.00	0.884	0.5304	1.959	1.1754	101.1	99.0

Enfin, lorsque l'on a à traiter des matières fécales, les auteurs conseillent de les pétrir rapidement avec du gravois de tourbe finement pulvérisé et tamisé. On enlève ainsi, en grande partie, l'odeur désagréable, et le travail, d'ordinaire si rebutant, est

beaucoup facilité. De plus, on obtient une masse bien homogène, facile à détailler et dont on peut prélever, avec certitude, un échantillon moyen exact. C. F.

Recherche des sulfates, sulfites et hyposulfites. — M. GREIG SMITH (*Pharm. Journ.*, 1896, p. 225). — On ajoute à la solution du chlorure de baryum en excès et du chlorhydrate d'ammoniaque. On obtient un précipité floconneux, qu'on traite par l'acide chlorhydrique ajouté goutte à goutte. Le sulfate de baryte n'est pas dissous. On filtre alors à travers un filtre double, et, à la solution filtrée, on ajoute peu à peu une solution d'iode, jusqu'à coloration persistante. La formation d'un précipité blanc indique la présence d'un sulfite, qui a été transformé en sulfate. On peut reconnaître des traces de sulfite en ne traitant par l'iode qu'une moitié de la solution filtrée et la comparant à l'autre moitié. En additionnant alors d'eau bromée la solution filtrée de nouveau, on obtient un précipité blanc de sulfate, dû à l'oxydation de l'hyposulfite, s'il en existait dans la solution. A.D.

Dosage rapide de l'acide phosphorique insoluble. — M. V. EDWARDS (*Chemical News*, 10 janvier 1896, p. 25). — 0.500 de l'échantillon à analyser sont traités par l'eau chaude sur un petit filtre pour enlever toutes les matières solubles phosphatées. Le résidu insoluble est séparé du filtre au moyen d'une pissette à eau chaude et transvasé dans un petit vase ; on le traite par une quantité aussi faible que possible d'HCl, et on fait bouillir quelques instants au bain-marie. La solution chaude est filtrée, pour la débarrasser du sable insoluble ; on lave complètement ce résidu, et, après avoir amené le volume du filtre à 300 cc., on y ajoute de l'ammoniaque, pour rendre la solution alcaline, puis de l'acide acétique, de façon à produire une légère acidité.

Le vase qui contient ce mélange est chauffé au bain-marie, et la solution une fois chaude, on y ajoute la liqueur titrée d'urane, en opérant comme à l'ordinaire.

Les résultats obtenus par cette méthode sont quelquefois un peu faibles, mais, avec quelques précautions, on peut s'approcher très près des résultats donnés par la méthode des pesées. En augmentant la dilution de la solution en expérience et en titrant avec une liqueur d'urane étendue, les résultats peuvent être très rigoureux.

Lorsque l'on emploie la liqueur d'urane courante, 1 cc. de cette dernière égale 0.010 de phosphate tricalcique. H. C.

Substitution du ferricyanure d'ammonium au sulfhydrate d'ammoniaque en analyse qualitative. — M. N. TARUGI (*Bol. chim. farm.*, 1896, p. 204). — Après avoir précipité, dans une solution, les métaux du groupe de l'arsenic, de celui du plomb, et ceux qui précipitent par l'ammoniaque et le chlorhydrate d'ammoniaque, l'auteur emploie la méthode suivante, destinée à remplacer la précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le liquide, débarrassé par filtration des métaux précédents, est porté à l'ébullition, afin de chasser une partie de l'ammoniaque, puis acidulé légèrement par HCl, additionné d'un léger excès de ferricyanure d'ammonium et chauffé. On obtient un précipité qui renferme le nickel, le cobalt et le manganèse. Le liquide filtré, rendu ammoniacal, donne, par addition de carbonate d'ammoniaque, un précipité de carbonate de baryum, calcium et strontium. On filtre : on ajoute du phosphate d'ammoniaque, qui précipite la magnésie ; on filtre de nouveau ; on acidule par l'acide acétique, qui précipite le ferricyanure de zinc ; enfin, dans le liquide filtré, on cherche les métaux alcalins par la méthode ordinaire.

Le précipité de ferricyanure de nickel, cobalt et manganèse, étant traité par l'ammoniaque,le nickel se dissout ; on le précipite en acidulant légèrement par HCl. Le cobalt est reconnu à la perte en flamme réductrice, et le manganèse à la réaction violette du bioxyde de plomb et acide azotique. A. D.

Recherche de petites quantités de plomb dans l'eau.—MM. U. ANTONY ET T. BENELLI (*Gazz. Chim. ital.*, 1896, p. 218). — Pour éviter la concentration d'une grande masse de liquide, les auteurs proposent d'ajouter à l'eau renfermant des traces de plomb, 0 gr. 05 pour 100 de chlorure mercurique et de saturer alors à froid par l'hydrogène sulfuré. Il est bon d'opérer en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, pour éviter l'état colloïdal des sulfures. 0.5 pour 100 suffisent à déterminer la précipitation complète. Le précipité mixte de sulfure de plomb et de mercure est recueilli, lavé, séché à l'étuve et chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré, pour volatiliser le sulfure de mercure. Le sulfure de plomb est alors traité par l'acide sulfurique, et le plomb est dosé à l'état de sulfate. A. D.

Dosage volumétrique du zinc. — M. K. DEMENTIEFF (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, n° 2, p. 27).— On dissout le composé de zinc dans une solution de NaOH et on ramène avec de l'eau distillée à un volume déterminé. Dans la moitié de cette liqueur, on détermine alcalimétriquement la

somme des bases ($NaOH$ et ZnO) en se servant de tropéoline OO comme indicateur. Cette dernière passe, en effet, du jaune au rouge orangé par le plus petit excès d'acide. L'autre moitié sert à la détermination unique de $NaOH$ en se servant de phénolphtaléine comme indicateur. De la différence d'acide employé dans les deux cas, on déduit la quantité de zinc. Le contrôle de cette méthode a été fait par une série parallèle d'essais par cette méthode volumétrique et par voie de pesée (Méthode de Rose, au sulfure de zinc).

Pour le sulfate de zinc, on a obtenu, par la méthode volumétrique, 22.605 pour 100: par la méthode des pesées, 22.649 pour 100.

Différence : 0.044 pour 100. F. S.

Dosage de la benzidine et de la toluidine. — M. W. VANBEL (*Zeits. für. An. Chem.*, 1896, p. 163). — C'est par la méthode nitreuse que le dosage de la toluidine et de la benzidine s'effectue le mieux. En outre, le point de fusion est utile à prendre; il ne doit pas être au-dessous de 125 degrés pour la benzidine et 120 degrés pour la toluidine. Pourtant, le dosage par la méthode nitreuse est insuffisant, lorsqu'il s'agit de la fabrication de matières colorantes « Congo », puisque, de cette façon, on titre en même temps les autres dérivés du diphényle se trouvant à l'état d'impuretés, dérivés qui ont une importance au point de vue de la qualité du produit qu'on veut préparer. Pour doser celles de ces bases dont les diazo ou les tétrazodérivés ne forment pas de dérivés sulfonés teignant directement le coton, on précipite la solution chlorhydrique de benzidine ou de toluidine par l'acide sulfurique ou par un sulfate soluble. Ensuite, on filtre, et on dose les bases restant dans le filtratum avec du nitrite de sodium. Divers produits commerciaux, examinés par l'auteur, contenaient les quantités suivantes de bases étrangères :

	Benzidine.	Toluidine.
1°	0.3 pour 100.	5.0 pour 100.
2°	0.2-0.3 pour 100.	5.0 pour 100.
3°	0.55 pour 100.	2.8 pour 100.

La solubilité du sulfate de toluidine et du sulfate de benzidine vient troubler l'exactitude du dosage ; en effet, 1 litre d'eau dissout 0 gr.0076 de benzidine à l'état de sulfate et 0 gr. 03 de toluidine, également à l'état de sulfate. En réalité, l'erreur ne serait pas bien importante, et on pourrait, à la rigueur, employer ce procédé de dosage des impuretés, si la solubilité des sulfates n'augmentait considérablement en présence de l'acide chlorhydrique, comme le montrent les tableaux suivants :

I

1,000 cc. d'eau + 20 cc. HCl (35 p. 100) dissolvent 0.02 de benzidine.
— — + 50 cc. — — — 0.48 —
— — + 50 cc. — — + 100 cc.
d'acétate de soude dissolvent. . . . . 0.45 —

II

1,000 cc. d'eau + 20 cc. HCl dissolvent 0.513 de toluidine.
— — + 50 — — 4.42 —

Il en résulte que le dosage des impuretés (bases étrangères) dans les toluidines et les benzidines du commerce, par le procédé ci-dessus indiqué, ne donne que des résultats approchés et naturellement trop forts. C. F.

Réactif de l'albumine et des peptones dans l'urine. — M. Ad. JAWOROWSKI (*Ph. Zeits. für Russland*, 1896, p. 85). — Le réactif se compose de 1 partie de molybdate d'ammoniaque, de 4 parties d'acide tartrique et de 40 parties d'eau distillée. On ajoute une goutte de ce réactif à 4 cc. d'urine, qui doit être légèrement acide. S'il y a de l'albumine ou des peptones, il se forme immédiatement, ou au bout de peu de temps, un trouble blanchâtre qui, dans le cas de l'albumine, ne se dissout pas à chaud et qui, dans le cas des peptones, se dissout à chaud pour se reprécipiter à froid. Cette propriété du précipité peut servir à séparer les deux corps. Ce réactif précipite également beaucoup d'alcaloïdes. Pour éviter cet inconvénient, on peut remplacer, dans sa préparation, l'acide tartrique par l'acide citrique. On opère alors sur l'urine après qu'elle a été soumise au traitement suivant : addition de carbonate de soude en excès, filtration, évaporation au tiers, filtration à nouveau ; on agite avec de l'alcool amylique et on neutralise par l'acide citrique. L'urine est alors propre à être essayée par le réactif ci-dessus donné. C. F.

Analyse d'asphalte. — M. LAURA A. LINTON (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 275). — *Humidité.* — Les expériences de l'auteur démontrent que l'humidité est chassée entièrement à une température de 50 degrés, en chauffant l'asphalte dans un courant d'air sec ou d'hydrogène, et qu'entre 50 et 100 degrés, une certaine quantité de pétrolène volatil est entraînée. Donc, dans la méthode ordinairement employée, on dose non seulement l'humidité, mais aussi cette quantité de pétrolène.

L'asphalte, après qu'il a été séché, comme il est indiqué (50 de-

grés), jusqu'à poids constant, est épuisé successivement par l'éther de pétrole, l'essence de térébenthine bouillante et le chloroforme.

Épuisement par l'éther de pétrole. — Au commencement de l'opération, il faut éviter que la solution se concentre trop; pour cela, on soutire l'éther de pétrole au bout de quelques minutes de digestion, jusqu'à ce que la plus grande partie du pétrolène soit éliminée. A partir de ce moment, on peut laisser en contact plusieurs heures, pour enlever les dernières traces. L'éther est chassé par distillation, et on pèse le pétrolène.

Épuisement par l'essence de térébenthine. — L'asphaltène est déterminé en deux fois successives : 1° partie soluble dans l'essence de térébenthine bouillante; 2° partie soluble dans le chloroforme.

Après l'extraction du pétrolène, le résidu est mis en digestion dans l'essence de térébenthine bouillante, jusqu'à ce que le dissolvant passe incolore.

Le résidu est alors lavé à l'alcool et séché à 100 degrés. Si, pendant la dessiccation, il se sépare une substance noire, demi-liquide, l'épuisement par l'essence n'est pas complet et doit être repris jusqu'à obtention d'un résidu sec, constitué par une poudre brune, sans cohérence aucune.

La partie de l'asphaltène, soluble dans l'essence de térébenthine, est une substance visqueuse, noire, ressemblant au goudron et fondant vers 100 degrés.

Épuisement par le chloroforme. — Le résidu séché est soumis à un épuisement par le chloroforme et donne la seconde partie de l'asphaltène.

Un fait remarquable à constater est que les anciennes variétés d'asphalte contiennent, non seulement une plus grande proportion d'asphaltène, mais que la fraction soluble dans l'essence de térébenthine diminue pendant que celle soluble dans le chloroforme augmente, par rapport au bitume total.

C'est ce que permet de voir le tableau suivant, qui donne la composition de différentes variétés d'asphaltes :

Nos 1 Échantillon moyen d'asphalte (land asphaltum) de la Trinité.
2 Asphalte ancien (iron pitch) de la Trinité.
3 — — (land asphaltum) de la Trinité.
4 Échantillon moyen d'asphalte (lake asphaltum) de la Trinité.
5 Asphalte ancien (lake asphaltum) de la Trinité.
6 — — — — de la Trinité.
7 — — (iron pitch) de la Trinité.
8 Asphalte de montagne Co. Texas.
9 Turrellite d'Uvalde Co. Texas.
10 Asphalte près de Ardmore. Territoire indien.
11 Grahamite de Ritchie Co. W.
12 Asphalte de Seyssel.

N^os des échantillons	Pétrolène	Partie soluble dans l'essence de térébenthine	Partie soluble dans le chloroforme	Asphaltène	Bitume total	Rapport de la part. sol. dans chlorof. au bitume total	Matières organiques	Matières minérales
1	33.73	15.67	3.179	18.849	52.579	1 : 16	11.528	35.886
2	33.574	13.7	9.627	23.327	56.901	1 : 6	8.414	34.684
3	21.362	15.2	15.112	30.312	51.674	1 : 3	9.85	38.375
4	35.40	12.300	5.287	17.587	52.987	1 : 10	10.962	36.100
5	26.925	18.613	6.687	25.3	52.225	1 : 8	11.237	36.537
6	19.25	22.35	10.962	33.312	52 562	1 : 5	9.562	37.875
7	22.25	9.785	12.54	22.325	44.575	1 : 4	8.937	46.462
8	7.538	1.601	Traces	1.601	9.139	......	......	90.861
9	8.786	3.267	Traces	3.267	12.053	......	......	87.947
10	9.503	0.9905	Traces	0.9905	10.4935	......	......	85.5065
11	49.959	17.458	32.583	50.041	100.00	1 : 3	......	....
12	7.486	3.945	0.371	4 316	11.802	1 : 31	......	88.198

P. T.

Essai du miel artificiel. — M. FILLINGER (*Bol. chim. farm.*, 1896, p. 9). — Si, à 15 cc. d'une solution à 20 pour 100 de miel, on ajoute 1 goutte de sous-acétate de plomb, après vingt minutes, le miel artificiel donne un précipité floconneux que le miel naturel ne donne pas. A. D.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie organique appliquée, par A. Joannis, professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux, chargé de cours à la Sorbonne. (MM. Gauthier-Villars et fils, éditeurs, quai des Grands-Augustins, à Paris.) — *Prix de chacun des deux volumes : 40 francs.* — Le premier volume du *Traité de chimie organique* que publie M. Joannis comprend 680 pages; on y trouve, d'abord, des généralités qui sont écrites dans un style très clair; puis, après avoir parlé de l'histoire et de l'objet de la chimie organique, l'auteur traite successivement des *Carbures*, des *Alcools*, des *Phénols*, des *Ethers*, des *Aldéhydes*, des *Cétones*, des *Quinones* et des *Sucres*.

Le deuxième volume, qui doit paraître prochainement, sera consacré aux *Acides* et *Alcalis organiques*, aux *Amides*, aux *Nitriles*, aux *Composés azoïques*, aux *Radicaux organométalliques*, aux *Albuminoïdes*, aux *Fermentations*, aux *Matières alimentaires*, etc.

Les applications de chacun des corps étudiés par l'auteur sont traitées de main de maître; aussi, considérons-nous cet ouvrage comme répondant à un véritable besoin pour tous les chimistes. M. Joannis a comblé une lacune en publiant ce traité, où le lecteur trouvera tous les renseignements scientifiques et industriels désirables sur chacun des corps qui y sont mentionnés. A. S.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Quantité maxima de plomb et d'arsenic que peuvent contenir les vases et ustensiles destinés à renfermer des matières alimentaires. — Une ordonnance de M. le Préfet de police, en date du 8 mars 1896, interdit la fabrication et la mise en vente des vases et ustensiles renfermant plus de 10 pour 100 de plomb et plus de 0.01 pour 100 d'arsenic.

La même ordonnance interdit de fabriquer ou de mettre en vente des vases en tôle plombée, improprement désignés sous le nom de ferblanc terne.

L'ordonnance du 8 mars 1896 modifie l'ordonnance antérieure (31 décembre 1890.)

M. Muntz vient d'être nommé membre de l'Académie des sciences (section d'économie rurale), en remplacement de M. Reiset.

Les travaux de M. Muntz sur les matières agricoles sont trop connus et appréciés des chimistes pour qu'il nous soit nécessaire de les rappeler ici.

On lui doit, en collaboration avec Schlœsing, la découverte si remarquable et si inattendue du ferment nitrique. On sait maintenant par quel mécanisme l'azote des matières organiques, transformé en ammoniaque par la putréfaction, est de nouveau transformé en nitrate. Ce beau travail a été complété par Vinogradski, qui a montré qu'il existait deux ferments : le ferment nitreux et le ferment nitrique.

Un de nos abonnés, quittant la France, désire vendre sa bibliothèque scientifique. — S'adresser au Secrétaire de la Rédaction des *Annales*.

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 16 décembre 1895 au 3 janvier 1896 (1).

252.674. — 21 décembre 1895. — **Compagnie parisienne des couleurs d'aniline.** — Procédé de préparation du salicylate d'oxyphénacétine.

252.730. — 24 décembre 1895. — **Strehlenert.** — Procédé de fabrication du phosphore.

252.903. — 31 décembre 1895. — **Benfield.** — Procédé perfectionné de fabrication de l'oxyde de plomb.

252.943. — 3 janvier 1896. — **Raison commerciale Chemische Fabrick Pfersee-Augsburg, Dr von Rad.** — Nouveau procédé d'obtention des combinaisons du cyanogène.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

7482. — Paris. Impr. Ed. Duruy. rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Titrage industriel de l'acide tartrique;

Par M. le docteur CARLES. (*Fin.*)

PROCÉDÉ A L'ACÉTATE DE CHAUX (1).

Au mois de janvier 1893, M. Ordonneau a indiqué, dans un article qu'a publié le *Bulletin de la Société chimique*, un procédé simple et exact de dosage de l'acide tartrique dans le tartrate de chaux industriel. Il ajoute, à la fin de cet article :

« Si l'on voulait doser l'acidité totale d'un tartre quelconque, « il faudrait opérer de la même façon, mais ajouter 25 cc. de solu- « tion d'acétate de chaux en deux fois. Cette quantité suffit pour « 5 gr. de bitartrate de potasse pur, et, par suite, le procédé est « général. »

Comme nous avons trouvé ces proportions insuffisantes avec le bitartrate de potasse pur et l'acétate de chaux du commerce, nous avons étudié cette méthode et l'avons modifiée dans le sens qui va être dit.

1° *Traitement de la lie ou du tartre.* — On prend 50 gr. de la matière à essayer, finement pulvérisée, qu'on délaie dans 250 gr. environ d'eau ; on ajoute 50 cc. d'acide chlorhydrique à 20° Baumé (2), et on agite de temps en temps pendant une heure. Si l'on opère en été, ou si l'on tiédit très légèrement la liqueur, la dissolution totale de la matière tartrique a lieu en une demi-heure. A ce terme, on ajoute assez d'eau pour compléter 500 cc.; on mélange ; on laisse refroidir et on filtre.

2° *Précipitation de l'acide tartrique.* — On mesure 100 cc. de ce liquide, correspondant à 10 gr. de matière ; on les verse soit dans un gobelet, soit dans une capsule de porcelaine, ou mieux dans un vase à précipité à bec, et pendant que, d'une main, on imprime au liquide tartrique un mouvement giratoire, on ajoute lentement 30 cc. de solution d'acétate de chaux. Au premier moment, il se manifeste un trouble ; puis, la liqueur s'éclaircit, et, au bout d'un quart d'heure, le fond du vase se recouvre de cristaux ; on renouvelle la manœuvre précédente avec 30 cc. de la même solution d'acétate de chaux, et on attend encore un quart d'heure ; enfin, on termine avec 10 cc. de solution d'acétate ; on agite très vivement avec une baguette de verre, et on laisse reposer une heure.

(1) Comme nous employons assez couramment ce procédé, certains industriels ont pris l'habitude de l'appeler *Procédé Carles*.

(2) L'acide chlorhydrique purifié du commerce pèse généralement au densimètre 1,174 degrés ou 22° Baumé. Pour le ramener à 20° Baumé, il suffit de le mouiller dans la proportion de 1 litre d'acide et 150 cc. d'eau.

Lorsque la matière est très riche, qu'il fait froid ou que l'on verse l'acétate de chaux trop vite, il arrive parfois que la cristallisation se forme brusquement et que le liquide se prend en masse. C'est là un accident sans importance, car il suffit de faire tiédir cette bouillie ou de recommencer avec de nouvelle liqueur *tiède* pour qu'il ne se produise que des cristaux grenus.

3° *Filtration.* — Dans tous les cas, on continue en faisant passer le liquide, puis les cristaux, sur un filtre sans plis, et on lave convenablement à l'eau pour enlever tout le sel de chaux retenu ; à cause de la forme grenue des cristaux, cette opération est facile et rapide.

4° *Dessiccation et calculs.* — Il ne reste plus qu'à *sécher ce tartrate de chaux à une température inférieure à 60 degrés, sous peine de diminuer considérablement les rendements vrais.* Dès qu'à cette température le poids du tartrate de chaux reste constant, on défalque le poids du filtre, et on multiplie par 5.769 le poids net obtenu (1). Le nombre trouvé indique la proportion d'acide tartrique contenu dans 100 gr. de matière première.

Exemple :

Matière tartreuse à doser.	50 gr.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé	50 cc.
Eau, quantité suffisante pour compléter. .	500 cc.

Mêler, filtrer et prélever 100 cc. de ce liquide.

Ajouter acétate de chaux 30 cc. + 30 cc. + 10 cc.

Attendre une heure.

Poids brut de la matière lavée et séchée entre 55 et 60 degrés.	10 gr. 25
Tare du filtre de 14 cm. de diamètre. . .	1 gr.
Poids net du tartrate de chaux.	9 gr. 25

9.25 × 5.769 = acide tartrique total 53.35 pour 100.

Quelle est la valeur de ce procédé, comparé au procédé marseillais ? Pour nous édifier à cet égard, nous avons opéré, d'abord sur des matières chimiquement pures, puis sur des types multiples ; nous avons mis les résultats obtenus en parallèle avec ceux que donne, en pareille circonstance, la méthode Goldemberg et Giraumont.

Exemples :

Bitartrate de potasse pur (50 gr. à l'essai).

	Ac. tartrique trouvé.	Ac. tartrique calculé.	Degrés en plus.	Degrés en moins.
Goldemberg et Giraumont	80.30 p. 100	79.79 p. 100	0.51	»
Carles (acét. chaux). . .	79.40 —	79.79 —	»	0.39
Marseillais à froid. . .	72.60 —	79.79 —	»	7.19
Marseillais à chaud . .	73.20 —	79.79 —	»	6.59

(1) Voir *Les dérivés tartriques du vin*, page 58.

Bitartrate de potasse pur (25 gr. à l'essai).

	Ac. tartrique trouvé.	Ac. tartrique calculé.	Degrés en plus.	Degrés en moins.
Goldemberg et Giraumont	40.74 p. 100	39.89 p. 100	0.85	»
Carles.	39.52 —	39.89 —	»	0.37
Marseillais à froid. . .	36.50 —	39.89 —	»	3.39
Marseillais à chaud . .	37.75 —	39.89 —	»	2.14

Bitartrate de potasse pur (1/2 dose), *tartrate de chaux* (1/2 dose).

Goldemberg et Giraumont	68.80 p. 100	68.74 p. 100	0.06	»
Carles.	68.60 —	68.74 —	»	0.14
Marseillais à froid. . .	63.10 —	68.74 —	»	5.64
Marseillais à chaud . .	67.20 —	68.74 —	»	1.54

Bitartrate de potasse (1/3 de dose), *tartrate de chaux* (1/3 de dose), *lies épuisées* (1/3 de dose).

Goldemberg et Giraumont	58.88 p. 100	45.81 p. 100	13.07(1)	»
Carles.	44.20 —	45.81 —	—	1.61
Marseillais à froid. . .	43.80 —	45.81 —	»	2.01
Marseillais à chaud . .	43.60 —	45.81 —	»	2.21

	Cristaux de lies espagnoles (2).	Lies espagnoles riches.	Tartre brun Béziers (2).	Lies italiennes.	Lies du Gers.
Goldemberg et Gir[t].	73.47	62.57	53.60	36.08	25.95
Carles	69.22	60.20	51.50	34.61	25.10
Marseillais à froid.	62.84	55.20	48 »	?	22.75
Marseillais à chaud.	65.20	55.50	48 »	31.40	22 »

	Lies d'usine épuisées par l'eau.	Lies de l'Aude gommeuses.	Lies Narbonne.	Lies Montpellier.	Lies Barcelone.	Lies Portugal.
Goldemberg et Gir[t]	28.34	14.61	27.05	17.85	55.80	27 »
Carles	27.70	11.55	25.40	13.90	53.50	25.10
Marseillais (à chaud)	28.70	10.30	22.40	13 »	48.30	22.90

Solution d'acétate de chaux.

Pour préparer la solution d'acétate de chaux, on fait dissoudre 250 gr. d'acétate de chaux sec dans 1 litre d'eau distillée tiède ; au bout de quelques heures, on filtre au papier. Cette solution est assez altérable en cet état ; mais lorsqu'elle a été agitée avec 2 ou 3 gr. de chloroforme, elle en est saturée et elle se conserve indéfiniment.

(1) Ces lies étaient d'Espagne, couleur muscade, *pectineuses* et même *cornées*. Elles avaient été épuisées par l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pu découvrir la substance acide qui, dans la pratique du procédé Goldemberg, a été dissoute par le carbonate de potasse, précipitée ensuite par l'acide acétique et dosée comme bitartrate de potasse. L'essai a été refait plusieurs fois.

(2) Quand il s'agit de matières *cristallisées*, l'échantillon destiné aux essais indiqués doit être réduit en *poudre impalpable*, uniformisé par *tamisation sans résidu* et même *chauffé en présence de l'acide chlorhydrique* ; sans quoi l'on s'expose à de notables pertes.

Dosage de la caféine dans le thé;

Par MM. A. PETIT et P. TERRAT.

Lorsqu'on épuise du thé sec par le chloroforme, ce véhicule, malgré son grand pouvoir dissolvant pour la caféine, n'enlève qu'une très faible portion de cette substance, et c'est sans doute pour obvier à cet inconvénient que certains auteurs recommandent l'addition de chaux ou de magnésie, dans le but évident de déplacer la caféine de sa combinaison.

Commaille, entre autres (1), fait avec le thé et la magnésie une pâte ferme qu'il abandonne à elle-même pendant vingt-quatre heures; il dessèche au bain-marie et épuise ensuite par le chloroforme.

Ce procédé, devenu classique, est loin de donner des résultats exacts et concordants, comme le prouve le tableau ci-joint: nous avons, en effet, pour un thé renfermant 2 gr. 50 pour 100 de caféine, obtenu successivement 0 gr. 30 et 1 gr. 20, suivant les conditions de l'expérience.

A vrai dire, cette observation n'est point nouvelle, et des expériences auxquelles s'est livré M. le docteur Paul (2), qui s'est occupé spécialement de la question, il résulterait que la magnésie, et surtout la chaux, ont la propriété de retenir la caféine lorsqu'on emploie le chloroforme pour s'en emparer. Ce chimiste conclut à l'impossibilité de faire usage du chloroforme pour le dosage de la caféine dans le thé, et lui substitue l'alcool, qui ne présenterait pas le même inconvénient.

L'emploi de l'alcool à 80° et à 60° nous a, en effet, donné des résultats à peu près satisfaisants, tandis que, par l'alcool à 98°, nous avons constaté une très grande perte.

La caféine se combine-t-elle vraiment à la chaux et à la magnésie? Pour élucider cette question, nous avons fait, avec de la magnésie calcinée, de la chaux éteinte et de la caféine parfaitement sèche, deux essais en opérant comme dans le procédé Commaille, c'est-à-dire que nous avons préparé une pâte humide, qui a été desséchée au bain-marie et épuisée par le chloroforme. Dans ces deux essais, nous avons retrouvé la totalité de la caféine mise en expérience.

Nos résultats ne sont donc pas d'accord avec ceux obtenus par M. le docteur Paul qui, pour un mélange de caféine et de chaux, a constaté une perte de 27 pour 100 et de 0 gr. 80 pour 100 seulement avec la magnésie.

Ainsi donc, dans les conditions de l'expérience, il n'y a pas de

(1) Chevalier et Baudrimont, p. 1314, IVe édition.

(2) *The Pharmaceutical Journal and transactions*, n° 1803, et *Journ. de pharm. et de chim.*, 5e série, t. XXIII, p. 597.

combinaison, et on ne saurait invoquer le fait pour expliquer le faible rendement obtenu lorsqu'on se sert du chloroforme pour épuiser le thé.

D'autre part, si, au lieu de faire agir le chloroforme sur le thé sec, on opère sur le thé humide, on obtient, dans ce cas, un rendement qui n'est dépassé par aucun autre procédé.

Ce mode opératoire, recommandé autrefois par MM. A. Petit et Legrip (1), paraît être, si nous nous en rapportons aux derniers travaux sur le dosage de la caféine dans le thé ou la kola, peu connu ou peu employé. La raison en est probablement dans l'idée préconçue que le chloroforme ne saurait épuiser complètement une substance renfermant encore beaucoup d'eau : il est de règle, en effet, de dessécher les corps avant de faire agir sur eux soit le chloroforme, soit l'éther. Si cette façon de faire est sans inconvénient pour certains dosages, il n'en est pas de même pour le thé, et la présence de l'eau ou d'un liquide suffisamment aqueux est indispensable pour obtenir un bon résultat.

L'eau, en effet, dissocie la caféine de sa ou de ses combinaisons et permet ainsi au chloroforme de s'en emparer.

Pour démontrer cette action de l'eau, nous avons multiplié les essais. Comme il serait trop long d'entrer dans le détail de toutes les expériences auxquelles nous nous sommes livrés sur un thé renfermant 2 gr. 50 pour 100 de caféine, nous en donnons le résultat sous forme de tableau :

Procédés employés.		Résultats rapportés à 100 gr. de thé.
Thé sec épuisé par le chloroforme anhydre		0.18
— — — hydraté		0.32
— — — bouillant		0.48
Thé humide épuisé par le chloroforme (Procédé Petit et Legrip)		2.50
Procédé Grandval et Lajoux : thé sec et ammoniaque		2.44
Procédé Commaille	Après dessiccation complète du mélange.	0.30
	Le mélange étant encore légèrement humide	1.20
	Le mélange étant très humide	2.50
Thé traité par l'eau bouillante, desséché, puis épuisé par le chloroforme		0.20
Thé traité par l'eau bouillante, desséché, mouillé, puis épuisé par le chloroforme		2.50
Thé, chaux et eau, en consistance de pâte humide, dessiccation et épuisement par le chloroforme		0.80

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, 1877, p. 290.

Procédés employés.	Résultats rapportés à 100 gr. de thé.
Thé, chaux et eau, en consistance de pâte humide, dessiccation, addition d'eau et épuisement par le chloroforme	2.47
Thé sec épuisé par alcool à 98°	0.88
— — — 80°	2.38
— — — 60°	2.36
— et magnésie épuisés par alcool à 98°	0.76
— — — — 80°	2.34
— — — — 60°	2.38
1 gr. caféine sèche, 4 gr. chaux éteinte et eau en consistance de pâte humide, dessiccation et épuisement par le chloroforme	0.997
1 gr. caféine sèche, 4 gr. magnésie calcinée et eau en consistance de pâte humide, dessiccation et épuisement par le chloroforme	0.998

Les chiffres consignés dans ce tableau nous ónt permis d'établir :

1° Que la magnésie et la chaux ne contractent pas de combinaison avec la caféine dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire en se plaçant dans les conditions du procédé Commaille :

2° Que la chaux et la magnésie sont inutiles, puisque par leur emploi on n'obtient pas plus de caféine qu'en leur absence, et que, de plus, elles ne répondent pas au but qu'on s'était proposé en les recommandant, puisqu'elles ne déplacent pas la caféine de sa combinaison ;

3° Que, si le procédé Commaille fournit des résultats variables, cela n'est pas dû, comme le croit M. le docteur Paul, à une combinaison de caféine et de magnésie insoluble dans le chloroforme, mais bien à l'insolubilité dans ce dissolvant de la combinaison dans laquelle la caféine se trouve engagée dans le thé : d'où la nécessité, la magnésie étant sans action à ce point de vue, de dissocier cette combinaison par l'eau ;

4° La nécessité d'opérer sur le thé humide, puisque le thé traité par l'eau et desséché se conduit avec le chloroforme comme le thé sec ; en effet, pendant la dessiccation, la caféine, qui avait été dissociée de sa combinaison, se combine à nouveau :

5° La nécessité, si on se sert d'alcool pour opérer l'épuisement, d'employer un alcool suffisamment aqueux, puisque l'alcool presque anhydre (98°) ne fournit qu'un très faible rendement.

Nous trouvons encore une preuve de l'action de l'eau dans le procédé Grandval et Lajoux (1). Ces chimistes, croyant la pré-

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, 5e série, t. XXVII, p. 545.

sence d'un alcali nécessaire et voulant éviter, en employant la chaux et la magnésie, ce qu'ils appellent des combinaisons que le chloroforme ne dédouble pas, substituent l'ammoniaque à ces deux bases, dans la proportion de 20 gr. pour 100 gr. de substances. Ils font, avec de l'ammoniaque, de l'éther et du thé, un mélange qu'ils épuisent par le chloroforme à l'aide d'un percolateur.

Ce procédé ne fournissant pas un résultat plus élevé que le procédé Petit et Legrip, il semble évident que l'ammoniaque ne joue aucun rôle et que l'eau seule de la solution ammoniacale a suffi à dissocier la combinaison de caféine.

Nous avons vu que l'emploi de l'alcool à 80° et à 60° permet d'obtenir des résultats à peu près satisfaisants ; mais ce procédé est beaucoup plus long que celui au chloroforme et l'obtention de caféine pure singulièrement plus difficile. Du reste, il n'y a plus lieu de faire usage de l'alcool, maintenant que nous avons indiqué les conditions dans lesquelles il faut employer le procédé au chloroforme, si l'on veut éviter les causes d'erreur signalées.

Le procédé Petit et Legrip, dans ses détails, est le suivant : on prend 25 gr. de thé pulvérisé ; on le traite par trois fois son poids d'eau bouillante ; on laisse le tout en contact pendant un quart d'heure, en agitant de temps en temps, et on évapore le mélange ainsi obtenu au bain-marie jusqu'à ce que, sans donner lieu à un écoulement de liquide, le thé pressé entre les doigts laisse encore suinter l'eau. On introduit ce thé humide dans une allonge, on tasse assez fortement et on épuise par le chloroforme.

On continue l'épuisement jusqu'à ce que le résidu laissé par le chloroforme, repris par l'eau bouillante, filtré, ne donne ni précipité, ni louche par addition d'une solution de tannin. On distille le chloroforme ; on reprend le résidu par l'eau bouillante ; on filtre sur un papier mouillé ; on lave avec soin et on évapore la solution au bain-marie.

En général, la caféine ainsi obtenue est assez pure pour pouvoir être pesée directement.

Pour se débarrasser de la chlorophylle qui souille parfois le produit, on peut employer le moyen suivant proposé par MM. Grandval et Lajoux : on dissout à froid la caféine impure dans 15 cc. d'acide sulfurique à 1/10e ; on laisse en contact pendant quelque temps ; on filtre à nouveau ; on neutralise l'acide sulfurique par l'ammoniaque et on évapore jusqu'à dessiccation complète. On reprend le résidu par le chloroforme ; on évapore la solution chloroformique à une très basse température et on pèse la caféine obtenue. Ce *modus faciendi*, appliqué avec tous les soins qu'il comporte, donne de bons résultats.

Nous nous sommes étendus plus que nous n'aurions voulu sur ce sujet, mais le thé étant une marchandise sujette à expertise, nous avons jugé utile de mettre les chimistes, qui peuvent être appelés, comme experts, à se prononcer sur la valeur d'un thé, en garde contre les erreurs possibles en suivant le principe de la méthode Commaille.

Le procédé Petit et Legrip est d'une grande simplicité, n'exige pas d'appareils spéciaux (percolateur, perforateur, etc.), et peut être pratiqué dans le plus modeste laboratoire ; ajoutons que ce procédé, appliqué au dosage de la caféine dans la kola fraîche, est particulièrement avantageux. Il suffit, en effet, les noix de kola fraîches renfermant environ 50 pour 100 d'eau, de râper finement les noix et d'opérer l'épuisement avec le chloroforme sur la pulpe ainsi obtenue.

Nous avons tout lieu de croire que les observations présentées dans le cours de cette note, à propos du dosage de la caféine dans le thé, sont applicables également au dosage de la même substance dans le café, la noix sèche de kola, le maté et le guarana, et que le procédé Petit et Legrip est d'une application générale.

Nous nous proposons de vérifier le fait dans de nouvelles expériences.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Méthode nouvelle d'analyse des minerais de chrome et des ferro-chromes. — E. H. SANITER (*Moniteur scientifique* de juin 1896, p. 423, d'après *Engineering*, t. LX, p. 284). — 1° *Dosage du chrome dans les minerais de chrome.* — L'auteur a eu recours à l'emploi du peroxyde de sodium, qui a été recommandé par M. Clark. Il prend 0 gr. 5 de minerai, qu'il pulvérise dans un mortier d'agate, mais sans le porphyriser, et qu'il place dans une capsule de nickel de 5 cent. de diamètre sur 2 cent. 5 de profondeur, avec 3 gr. de peroxyde de sodium ; on chauffe la capsule à la flamme d'un bec Bunsen, et, dès que la fusion commence, on lui imprime un mouvement circulaire, afin d'éviter que les parties les plus denses s'attachent au fond ; après avoir maintenu au rouge sombre pendant quelques minutes, l'oxydation est complète ; après refroidissement, on traite par l'eau, et on verse dans un becherglas ; on lave la capsule, et on ajoute l'eau de lavage à la première liqueur ; on traite ensuite par l'acide sulfurique en excès : dès que le liquide s'éclaircit, on dilue à 400 cc., et on fait bouillir pour décomposer les dernières traces de peroxyde d'hydrogène : après refroidisse-

100 pour 100 à de l'acide malique, empêche le dixième, la moitié et même la totalité du malate acide de cinchonine de cristalliser.

Extraction des acides d'un jus végétal. — Le jus végétal est évaporé dans le vide, puis repris par l'alcool méthylique aussi concentré que possible. Si le jus renferme du bitartrate de potasse et de l'acide tartrique libre, on le traite au préalable par l'alcool et l'éther pour séparer le tartre, puis on ajoute avec ménagement de la potasse à la liqueur éthéro-alcoolique pour précipiter l'acide tartrique. Pour éliminer l'excès de potasse, on précipite tous les acides par le sous-acétate de plomb et on les remet en liberté par l'hydrogène sulfuré.

Les acides concentrés étant dissous dans l'alcool méthylique, on prend un volume connu de liquide, qu'on étend d'alcool méthylique, de manière que la solution soit à 2.5 pour 100 environ d'acide, et l'on ajoute au liquide des quantités croissantes de quinine en poudre, jusqu'à ce que celle-ci, après quelque temps d'agitation, se prenne en une masse cristalline. La quantité de quinine ajoutée ne doit pas dépasser 160 à 170 pour 100 de l'acide citrique supposé dans la liqueur, de façon à éviter la formation du citrate neutre, plus soluble que le citrate acide. Quand les proportions de quinine qu'il convient d'ajouter ont été ainsi déterminées, on traite le reste du liquide par la quantité de quinine que le calcul démontre nécessaire. On laisse reposer vingt-quatre heures ; on filtre. On recommence la même opération sur les eaux-mères.

L'acide citrique étant précipité, on cherche l'acide malique en ajoutant dans une partie de la liqueur méthylique, la plus concentrée possible, des quantités croissantes de cinchonine, dont la dose maxima doit être fixée à 140-150 pour 100 de l'acide malique estimé.

Dans le cas où les deux acides coexistent, on peut, quand les liqueurs ne précipitent plus par la quinine, ajouter la cinchonine, dont l'action n'est pas gênée par la quinine en excès.

Pour retirer les acides de leur combinaison saline, il suffit de traiter les solutions aqueuses de ceux-ci par l'ammoniaque, filtrer, précipiter par le sous-acétate de plomb et décomposer par l'hydrogène sulfuré.

L'auteur a extrait, par cette méthode, l'acide citrique du citron et de la groseille et l'acide malique des cerises et du raisin.

X. R.

Caractérisation et séparation des principaux acides végétaux. — M. L. LINDET (*Comptes rendus*, 18 mai 1896. p. 1135). — En étudiant les combinaisons des acides citrique et malique avec la quinine et la cinchonine, l'auteur a constaté que les sels acides présentaient de telles différences de solubilité dans l'alcool méthylique qu'il était facile de les extraire des sucs végétaux et de les distinguer.

I. — L'alcool méthylique froid à 95° ne dissout que 0.3 pour 100 de citrate acide de quinine, de sorte que, si l'on ajoute à une solution méthylique à 2 ou 2.5 pour 100 d'acide citrique de la quinine, celle-ci se dissout d'abord, puis donne, par agitation, un volumineux précipité alcalin de citrate acide, dont le poids peut atteindre 93 pour 100 de la quantité théorique. Un excès de quinine redissout le précipité, puis, à la longue, le citrate neutre cristallise. La solubilité du citrate neutre est de 3.3 pour 100.

Dans les mêmes conditions, le malate acide de quinine (solubilité 8.2 pour 100 dans l'alcool méthylique froid) et le malate neutre (solubilité 8 pour 100) restent dissous.

Quand les acides citrique et malique sont mélangés, la présence du dernier gêne un peu la recherche du premier. Quand, dans un mélange des deux acides, l'acide malique représente 25, 50, 100 et 200 pour 100 de la quantité d'acide citrique, le poids du citrate acide obtenu n'est plus que les 99, 97, 94 et 83 pour 100 du citrate que l'on obtiendrait dans une liqueur dépourvue d'acide malique.

Dans les mêmes conditions, l'oxalate acide de quinine (solubilité 9.2 pour 100) et l'oxalate neutre (solubilité 8.2 pour 100) restent également en solution, mais l'acide oxalique augmente plus que l'acide malique la solubilité du citrate de quinine.

Le précipité de citrate de quinine peut être confondu avec le tartrate acide de quinine (solubilité 2.4 pour 100) et le succinate acide (solubilité 1.2 pour 100).

II. — Les sels de cinchonine sont plus solubles que les sels de quinine. La solubilité du malate de cinchonine est de 2.5 pour 100, celle du tartrate de 20.6 pour 100. Quant au citrate acide, à l'oxalate acide et au succinate acide, ils ne cristallisent que lorsque leur solution est amenée à l'état sirupeux.

Par conséquent, la précipitation par la cinchonine en liqueur méthylique est caractéristique de l'acide malique.

Les acides tartrique, citrique, oxalique et succinique, mélangés à l'acide malique, augmentent très notablement la solubilité du malate de cinchonine dans l'alcool méthylique. C'est ainsi que l'acide citrique, ajouté dans la proportion de 20, 50 et

L'étude des eaux d'épuisement de ces terres a permis de constater que le chlore et l'acide sulfurique étaient combinés surtout à la potasse et, pour quantités plus faibles, à la magnésie, la chaux et la soude.

Le raisin obtenu sur les cépages indiqués ci-dessus est égrappé, et le moût, maintenu à une température voisine de 30 degrés, par des refroidissements successifs, fermente dans de grands foudres en bois de 360 hectolitres.

Le vin a la composition suivante :

Degré alcoolique	9° 4		
Extrait sec à 100°	21	gr.	6
Cendres	4	—	8
Sulfate de potasse	1	—	10
Acide sulfurique (SO^3)	0	—	466
Magnésie	0	—	194
Chlore	0	—	809
Potasse totale en K^2O	2	—	112
Acidité	6	—	55
Crème de tartre	2	—	53

Si, comme on le fait communément dans les laboratoires spéciaux, on conclut, du nombre trouvé pour le chlore, au chlorure de sodium, on en déduit que ce vin renferme 1 gr. 288 de chlorure de sodium par litre, tandis que la quantité tolérée n'est que de 1 gr. par litre. Dans ces conditions, ce vin a été déclaré falsifié et dit *vin salé*.

Les auteurs ont recherché à quels corps était combiné le chlore. Les alcalis ont été séparés par la méthode ordinaire, en précipitant dans l'eau de baryte les matières autres que les bases alcalines. Après élimination de la baryte en excès et de ses sels, on a évaporé les alcalis fixes et on les a transformés en chlorures ; l'évaporation a été faite au bain-marie. Pour déterminer la proportion relative de la soude et de la potasse, on a converti une quantité connue de ces chlorures en sulfates. Le poids trouvé par pesée correspondait, à 1 milligr. près, au poids du sulfate déterminé par le calcul, en admettant que tout le chlorure employé était du chlorure de potassium. On a tenu à vérifier l'absence presque complète de soude par le procédé Corenwinder et Contamine.

Les auteurs concluent de cette étude :

1° Qu'il peut exister des vins naturels renfermant plus de chlore que la quantité tolérée, quand ces vins proviennent de vignes végétant en terrain salé (1); 2° que, dans ces vins, le chlore n'est pas uni au sodium. Dans le cas présent, il était presque uniquement associé au potassium. X. R.

(1) Ce fait a été déjà constaté par M. Turié, de Montpellier (voir *Répertoire de pharmacie*, année 1894, page 59).

ment, on titre le chrome par le sulfate ferreux et le bichromate de potasse par la méthode ordinaire.

L'analyse demande environ trois quarts d'heure.

2° *Dosage du chrome dans les ferro-chromes.* — La méthode précédente ne réussit pas, attendu que le métal, à cause de sa densité, gagne le fond de la capsule et échappe à l'action du peroxyde de sodium. L'auteur remédie à cet inconvénient en pratiquant l'oxydation au moyen d'un mélange de peroxyde de sodium et de bioxyde de baryum. Il prend 0 gr. 5 de métal, broyé dans un mortier d'agate et passé au tamis de 1,600 mailles au centimètre carré, qu'il place dans une capsule de nickel semblable à celle dont il se sert pour le dosage précédent; il ajoute 4 gr. de peroxyde de sodium et 0 gr. 75 de bioxyde de baryum : il chauffe, et il reprend par l'eau comme précédemment, de manière à avoir 300 cc. de liquide ; mais, au lieu de traiter par l'acide sulfurique, qui donnerait lieu à un sulfate de baryte insoluble, il traite par 30 cc. d'acide chlorhydrique étendu de moitié d'eau ; cet acide réduisant une partie du chrome, il ajoute du permanganate de potasse en quantité suffisante pour obtenir une liqueur fortement colorée en rouge ; il ajoute de nouveau 80 cc. d'acide chlorhydrique étendu de moitié d'eau, et il fait bouillir jusqu'à décoloration ; il ajoute 150 cc. d'eau et il prolonge l'ébullition jusqu'à ce que le chlore soit totalement chassé : il titre par le sulfate ferreux et le bichromate de potasse, comme ci-dessus.

La durée de l'opération est d'environ une heure. X. R.

Vin riche en chlorure et provenant de terrains salés. — MM. BERTHAULT ET CROCHETELLE (*Revue de viticulture*, 16 mai 1896, p. 485). — Le vin étudié provient de la région littorale de la province d'Oran. Le vignoble occupe une vaste plaine formée d'alluvions alternativement argileuses et siliceuses; il dépérit par places et disparaît peu à peu dès que les ceps atteignent l'âge de 10 à 12 ans. Cette destruction successive du vignoble est due à la salure du terrain, surtout dans les couches profondes. Les cépages cultivés sont le Carignan, le Mourvèdre, l'Aramon et le Petit Bouschet. Le vin, faiblement coloré et d'un goût de terroir accentué, ne peut guère servir qu'à des coupages. Il est importé en France, et on l'a parfois regardé comme fraudé par addition de chlorure de sodium, alors qu'il était absolument naturel.

La vigne se maintient vigoureuse sur un sol renfermant 0 gr. 020 pour 1,000 de chlore; elle dépérit sur un sol contenant 0.137 de chlore pour 1,000, et ne peut pousser sur un sol renfermant 0.513 pour 1,000 de chlore, alors que les céréales réussissent encore.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Nouveau réactif du brome et de l'iode. — M. J. H. KASTLE (*Pharm. Zeits. für Russland,* 1896, p. 85). — En traitant par l'eau bromée une solution de parachlorobenzolsulfonamide dans la lessive de soude, on obtient une combinaison nouvelle du brome, à laquelle il faut attribuer, probablement, la formule $C^6H^4 < {SO^2AzBr^2 \atop Cl}$. Il n'est pas démontré que, dans cette combinaison et dans les combinaisons analogues, le corps halogène soit lié à l'azote. Afin de résoudre cette question, l'auteur a entrepris des recherches sur les dérivés halogénés des sulfonamides, et, dans le cours de ses travaux, il a trouvé que le dérivé dichloré de benzolsulfonamide est un excellent réactif du brome et de l'iode. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution de benzolsulfonamide dans la lessive de soude à 10 pour 100. En ajoutant ce réactif directement, ou sa dissolution dans le sulfure de carbone, aux solutions d'iodures ou de bromures métalliques, il se forme des iodo et des bromodérivés qui colorent le sulfure de carbone ou le chloroforme comme le feraient l'iode ou le brome. La réaction est aussi sensible que celle de l'eau chlorée et possède cet avantage que le réactif est très stable. C. F.

Séparation quantitative du brome et du chlore. — M. BUGARSKY (*Chem. Zeitg. Répert.*, 1896, p. 5). — Le mélange de chlorure et de bromure est placé dans une fiole d'Erlenmeyer de 1/2 litre, avec 50 cc. ou 100 cc. (dans le cas de beaucoup de bromure) d'une solution N/10 de biiodate de potasse, et 10 cc. d'acide sulfurique contenant 20 volumes pour 100 d'acide concentré. On étend à 200 cc.; on ajoute un peu de pierre ponce pulvérisée et on porte à l'ébullition pendant vingt-cinq à quarante minutes, ce qui élimine le brome. Le résidu du liquide est étendu à 100 cc.; dans une partie aliquote, après addition de quelques cristaux d'iodure de potassium, on dose l'iode restant par la liqueur N/10 d'hyposulfite de soude. On a ainsi, par soustraction, la quantité d'iode consommée, d'où l'on déduit la quantité de brome. D'autre part, on titre la liqueur primitive d'après la méthode de Volhard, ce qui donne la teneur totale en brome + chlore. En en déduisant le brome, on a le chlore. C. F.

Brome cristallisé. — M. WICKL (*Bol. chim. farm.*, 1896, p. 8). — En refroidissant à — 90 degrés une solution concentrée de brome dans le sulfure de carbone, on obtient une masse

cristalline formée de fines aiguilles de couleur rouge carmin intense, ressemblant à l'acide chromique. A. D.

Dosage de l'étain. — M. Cecil J. Brooks (*Chem. News*, 8 mai 1896, p. 218). — Dans la détermination de l'étain, les résultats obtenus étant toujours trop faibles, l'auteur a étudié ce dosage en se plaçant dans différentes conditions, dans le but de déterminer la cause des pertes que l'on observe généralement.

Pour cela, il prépare, avec un échantillon d'étain commercial, aussi pur que possible de composition :

Étain	99.25	pour	100
Plomb	0.36	—	—
Cuivre	0.10	—	—
Fer.	0.06	—	—

une solution titrée d'étain, de la façon suivante :

5 gr. sont traités par une petite quantité de HCl, pour éviter la formation de composés stanniques et la dissolution des impuretés; on étend d'une certaine quantité d'eau et titre comme suit : 50 cc. de cette solution sont évaporés avec un excès de SO^4H^2; on oxyde ensuite par AzO^3H; on évapore de nouveau en présence de SO^4H^2; on calcine dans un moufle à gaz, jusqu'à ce que le poids de l'oxyde stannique soit constant. Ce poids a été, pour les 50 cc. employés, de 0.4508 d'oxyde stannique, soit 0.00901 par cc.

Expérience I. — 50 cc. de la solution titrée d'étain ont été acidulés avec HCl et un grand excès d'hydrogène sulfuré a été ajouté : on a fait même passer un courant de ce gaz pendant quelque temps ; finalement, la solution a été chauffée, filtrée, et le précipité de sulfure stannique, après lavage, a été calciné très lentement, puis plus fortement au moufle à gaz, pour que sa transformation en oxyde stannique soit complète ; le poids trouvé a été de 0.4467, soit une perte de 0.0041 d'acide stannique.

Expérience II.— 50 cc. de la solution titrée ont été additionnés d'environ 10 cc. de AzO^3H de densité 1.42 ; après ébullition, on a opéré la précipitation de l'étain comme dans l'expérience précédente. Le poids trouvé d'acide stannique a été, dans ce cas, de 0.4451, la perte étant de 0.0057.

Il a été reconnu que l'acide nitrique n'oxyde pas régulièrement les sels stanneux, et, d'après différents essais de l'auteur, on peut conclure que l'oxydation dépend plutôt de la dilution que de la quantité d'acide employé.

Le brome est plus effectif comme oxydant. Le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique donnent aussi de très bons résultats.

L'auteur a déterminé aussi la volatilité du sulfure d'étain, à la température de fusion de l'or, et l'oxydation étant faite par un courant d'air très lent, 5.5 pour 100 d'acide stannique ont été volatilisés.

Pour éviter et se mettre à l'abri des difficultés précédentes (oxydation incomplète et volatilité du sulfure stannique), l'auteur indique la méthode suivante, qui lui a donné de bons résultats :

50 cc. de solution d'étain ont été oxydés par le brome ; dans la liqueur chaude, on a fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. La solution filtrée, le précipité lavé a été dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque chaud ; cette solution a été évaporée dans une capsule tarée et de dimension convenable ; le résidu, oxydé par AzO^3H, calciné et pesé, a donné comme poids :

Dans une première détermination, 0.4495 d'acide stannique.
— deuxième — 0.4519 —

Ces poids concordent très bien entre eux et surtout avec le premier poids 0.4508 d'acide stannique trouvé au titrage de la solution.

Finalement, l'auteur a opéré sur 0.250 d'étain, qui a été traité par cette dernière méthode ; il a obtenu les chiffres suivants :

Étain trouvé.	0.2490
— calculé.	0.2489

L'étain calculé a été déterminé en retranchant du poids total celui des impuretés, plomb et cuivre, que l'échantillon pouvait contenir.

Cette méthode, quoique un peu longue, paraît donc être très exacte. H. C.

Recherche du plomb et du cuivre dans les eaux potables. — M. C. GULDENSTEEDEN EGELING (*Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie u. s. w.*, 1896, avril). — Pour déceler de petites quantités de cuivre et de plomb dans les eaux potables, l'auteur recommande, après la précipitation par l'hydrogène sulfuré, d'employer le talc pour rassembler le précipité de sulfures obtenu. On procède de la manière suivante : 1 litre de l'eau à examiner est acidulé par l'acide acétique, puis traité par un courant d'hydrogène sulfuré. On ajoute ensuite 1 à 2 grammes de talc en poudre, purifié par ébullition avec AzO^3H, et on agite fortement pendant quelques instants. Le précipité se dépose par le repos ; on le filtre sur un tampon de coton et on l'humecte d'AzO^3H qui dissout le plomb et le cuivre. Le liquide qui s'écoule est évaporé à sec, le résidu repris par 2 ou 3 gouttes d'eau et la solution ainsi obtenue traitée comme suit : 1° une partie est placée

sur une lame de fer brillante, après acidification par HCl; 2° une autre portion est essayée dans un verre de montre au point de vue du plomb par le bichromate de potasse, après addition de 1 goutte d'acide acétique. On recherche le cuivre dans une troisième partie de la solution, d'après la réaction de Jaworowski (1).

Lorsque la réaction du plomb n'a pas été bien affirmative, on évapore le reste de la solution avec quelques gouttes d'acide sulfurique étendu; on filtre après avoir étendu de quelques gouttes d'eau; on humecte le filtre avec un peu de solution d'acétate d'ammoniaque, et, dans le filtrat, on recherche le plomb comme plus haut.

On reconnaît, par ce procédé, jusqu'à 0 mg. 1 de cuivre et 0 mg. 2 de plomb par litre. Le talc est, d'une manière générale, un excellent moyen pour rassembler les précipités très faibles, et peut, à ce titre, être recommandé dans les analyses légales.

C. F.

Analyse d'un minerai de cérium. — M. P. TCHERNIK. (*Journal de la Société physico-chimique russe,* 1896, n° 2, p. 26).— L'auteur a analysé un minéral cériteux provenant de la collection minéralogique réunie, en 1885, dans la région de Batoum. La couleur en était foncée; le poids spécifique, 5.08.

La composition moyenne de trois analyses fut :

Eau	3.43
Silice	6.57
Oxyde de cérium	34.20
— de lantane	6.73
— de didyme	2.27
— d'yttrium	6.97
— d'erbium	0.67
— de zirconium	11.67
Acide titanique	14.73
Oxyde de thorium	0.73
— d'urane	0.03
Acide phosphorique	3.30
Chaux	2.33
Oxyde de fer	3.70
— de cuivre	0.67
Acide sulfurique	0.97

En comparant ces résultats avec ceux des analyses publiées sur les composés de même nature, l'auteur arrive à la conclusion que l'on se trouve en présence d'une nouvelle espèce minéralogique, formée d'un titanate à base d'oxyde de cérium.

F. S.

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1896, p. 155.

L'indice d'iode et l'indice de réfraction du beurre de cacao.— M. le Dr A. STROHL (*Zeits. für analyt. Chem.*, 1896, p. 166). — Depuis que divers chimistes se sont occupés d'établir les limites extrêmes dans lesquelles varie l'indice d'iode du beurre de cacao, les chiffres qu'ils ont indiqués se sont éloignés de plus en plus les uns des autres, de telle sorte que ceux-ci sont devenus presque invraisemblables. Hübl donne le nombre 34; Filsinger, 34-37.5; Diéterich, 32-37.7 ; d'autres auteurs étendent la limite maxima jusqu'à 39 et même 41 : on trouve même, dans un ouvrage italien, le nombre 51.

Afin d'établir les limites réelles, l'auteur a déterminé l'indice d'iode du beurre de chacune des espèces commerciales de cacao. Le nombre de ces espèces est très grand ; les ouvrages spéciaux en mentionnent 20 environ, mais il se monte à 40, dont, il est vrai, une partie n'apparaît que très rarement sur les marchés européens. Ce n'est que grâce aux relations étendues de l'usine au laboratoire de laquelle il est attaché que l'auteur a pu se les procurer toutes. Tous les beurres de cacao qu'il a examinés ayant été extraits par lui-même, leur pureté est donc indubitable. L'indice d'iode a été déterminé d'après la méthode de Hübl, avec un excès d'iode dépassant toujours 60 pour 100, dans le but d'éviter les erreurs causées par une réaction incomplète. En outre, à chaque dosage, un essai à blanc a été effectué simultanément pour le contrôle de l'exactitude des réactifs employés.

Les variétés de cacao qui se trouvent dans le commerce et dont le beurre a été examiné sont les suivantes :

Ariba (Guayaquil). — Bahia (Brésil). — Balao (Guayaquil). — Bolivie. — Bourbon. — Caracas (Vénézuéla). — Caraquèz ou Bahia de Caraquèz (Guayaquil). — Carupano (Vénézuéla). — Cayenne (Guyane française). — Célèbes. — Ceylauchna (Vénézuéla). — Cuba. — Demarara. — Grenade. — Guadeloupe. — Guatémala. — Haïti. — Jamaïque. — Java. — Cameroun. — Sainte-Lucie (Antilles). — Machala (Guayaquil). — Madagascar. — Maracaïbo (Vénézuéla). — Maragnon (Brésil). — Martinique. — Maurice. — Para. — (Brésil). — Paramaribo (Guyane hollandaise). — Pérou. — Porto-Cabello (Vénézuéla). — Saïgon. — Samana (Saint-Domingue). — Sanchez (Saint-Domingue). — Soconusco (Guatémala). — Surinam (Guyane hollandaise). — Tabasco (Mexique). — Ternata (Iles de la Sonde). — Thomé. — Trinité. — Tumaco ou Gorgenilla (Guayaquil). — Yuacua (Vénézuéla).

Les indices d'iode oscillent entre 32.8 et 41.7. Une même variété peut fournir des indices d'iode différents, suivant l'époque et le lieu de la récolte et suivant le degré de maturité des fruits, ainsi que le montre le tableau suivant :

Brésil	Bahia . . . 1882	Indice d'iode	40.3
	— 1891	— —	34.6
	— 1892	— —	34.7
	— 1893	— —	41.7
	— 1894	— —	41.4
	— 1895	— —	39.8
Cameroun. . . . 1894			35.4
— 1895			38.1
Madagascar. . . 1890			41.1
— 1895			40.4
Guayaquil.	Ariba		34.5
	Balao		35.9
	B. de Caraquèz		34.2
	Machala		36.0
	Tumaco		35.5
Cacao Caracas de Vénézuéla			33.5
— des Antilles, cultivé (graines de Caracas)			34.4
— Trinité, de l'île de la Trinité			35.5
— Yuacua (Vénézuéla) (graines de l'île de la Trinité)			33.5
Thomé 1895 mûr			35.6
— 1895 insuffisamment mûr			37.5

Les procédés généralement employés pour rendre soluble le cacao ne changent pas l'indice d'iode du beurre. Un cacao de bonne qualité a donné, comme indice d'iode de son beurre, 36.2, avant comme après solubilisation.

On a essayé de remédier à la maturité insuffisante des cacaos en leur faisant subir une fermentation ultérieure. L'auteur a constaté que cette opération n'exerce pas d'influence non plus sur l'indice d'iode.

Il résulte donc de ce qui précède que l'indice d'iode du beurre de cacao pur oscille entre 32.8 et 41.7.

La détermination de l'indice de réfraction des graisses étant à l'ordre du jour, l'auteur a jugé utile de l'établir également pour chacun des beurres qu'il a examinés. Il a observé un certain parallélisme entre l'indice d'iode et l'indice de réfraction, parallélisme qui a déjà été signalé, d'ailleurs, par d'autres observateurs au sujet de diverses matières grasses.

Les indices de réfraction déterminés à la température de 40 degrés centigrades oscillent entre 1.4565 et 1.4578. Ces chiffres correspondent aux degrés 46 et 47.8 de l'échelle du butyroréfractomètre de Zeiss. Mansfeld, de Vienne, indique le chiffre de 46 degrés 5, ce qui est inférieur à la moyenne des chiffres précédents. Les écarts observés dans l'indice de réfraction se manifestent, en général, dans le même sens que ceux des indices d'iode correspondants ; en d'autres termes, un beurre de cacao dont l'indice d'iode est faible aura un indice de réfraction également faible, et *vice versâ*. C. F.

Emploi du cyanate de potasse dans le dosage de l'urée par l'hypobromite de soude. — MM. WALKER ET HAMBLY (*Soc. chim. de Londres*, d'après la *Revue de chimie industrielle*, 15 avril 1896, p. 109). — Dans le dosage ordinaire de l'urée par l'hypobromite de soude, il ne se dégage que 92 pour 100 de l'azote total. Cela tient à ce qu'à partir d'un certain moment, il y a réaction inverse ; par exemple dans l'ébullition de la solution aqueuse d'urée, il y a formation de cyanate. Une solution renfermant du cyanate d'ammoniaque et de l'urée arrive à un certain état d'équilibre que l'on peut changer en ajoutant du sulfate d'ammoniaque ou du cyanate de potasse, l'urée étant rendue plus stable dans les deux cas.

Dans le dosage ordinaire de l'urée par l'hypobromite, une partie de l'urée est convertie en cyanate et ne dégage pas son azote.

Fenton a constaté que le cyanate de potasse ne dégage pas d'azote sous l'action de l'hypobromite, et Alf. Allen a pensé qu'en ajoutant du cyanate de potasse à l'urée, le dégagement de l'azote de celle-ci sous l'action de l'hypobromite serait complet.

Pour obtenir un dosage précis de l'urée, il vaut mieux dissoudre un peu de cyanate dans la solution à doser, ajouter ensuite de la soude caustique et, enfin, verser peu à peu une solution de brome.

Suivant Dunggen, le rendement en azote serait alors de 99 pour 100.

La méthode ordinaire de dosage de l'urée étant très commode, ne vaudrait-il pas mieux la maintenir, quitte à affecter le résultat d'un coefficient? X. R.

Recherche de l'alun dans le pain. — M. J. VANDERPLANCKEN (*Annales de Pharm. de Louvain*, mai 1896, p. 192). — On a déjà utilisé la teinture alcoolique de bois de campèche pour rechercher l'alun dans la farine et le pain. La recherche est aisée quand la farine est fraîche ; mais, quand la farine est aigrie, on obtient la coloration jaune que donne la teinture avec les acides. Il en est de même pour le pain qui est de nature acide. Si l'on essai de neutraliser l'acidité avec du carbonate de soude, de l'ammoniaque, ces réactifs, étant trop énergiques, produisent avec la teinture des couleurs diverses masquant ou altérant la couleur bleue, de sorte que l'essai perd sa netteté et sa signification.

L'auteur a remarqué que le carbonate de chaux précipité neutralisait l'acidité et laissait percevoir intacte la couleur bleue produite par l'alun.

On opère de la manière suivante :

Dans un mortier, on met une demi-poignée de mie de pain (10 à 20 gr.); on en fait une pâte avec de l'eau; on ajoute une demi-poignée de sel (exempt de carbonate de soude), 10 gouttes de teinture fraîche et concentrée de campêche, et environ 5 gr. de carbonate de chaux précipité. On triture bien avec le pilon pendant deux à trois minutes.

On verse la masse pâteuse dans un verre et on ajoute de l'eau, de manière à obtenir en tout environ 100 cc. Au bout de quelques instants, on observe la couche surnageante. S'il n'y a pas d'alun, celle-ci est *rouge violet;* elle est *gris bleuâtre* s'il y a des traces d'alun et d'autant plus bleue qu'il y en a davantage.

La réaction est très nette avec un pain préparé au moyen d'une farine renfermant seulement 1 gramme d'alun par kilogramme. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Bicarbonate de soude ajouté au lait. — Un de nos abonnés demande quel est le procédé analytique qui présente le plus d'exactitude pour la recherche et le dosage du bicarbonate de soude ajouté au lait.

Nous sommes heureux de féliciter M. Buchet, directeur de la Pharmacie centrale de France et membre du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, qui vient d'être nommé Chevalier de la Légion d'honneur.

ERRATUM. — Le prix de 40 francs indiqué dans le dernier numéro des *Annales* pour chacun des 2 volumes du *Traité de chimie organique appliqué,* de Joannis, est celui des 2 volumes réunis.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Chimiste, 30 ans, analyste expérimenté, ancien élève de l'École polytechnique de Zurich, connaissant parfaitement le français, l'allemand, l'anglais et le russe, demande une situation en France ou à l'étranger (laboratoire, industrie, représentation). Très bonnes références.

S'adresser à M. Ch. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Un chimiste expérimenté, bon analyste et au courant de la fabrication desvernis, demande une situation; excellentes références.

S'adresser à M. Schlumberger, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil (Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

7613. — Paris. Impr. Éd. Durux, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur la distillation des premiers acides de la série grasse en présence de l'eau ;

Par M. E. SOREL.

Il y a nombre d'années déjà, M. Duclaux a publié dans les *Annales de chimie et de physique* ses études relatives au même sujet ; il a trouvé, pour chaque acide, un rapport simple et fixe entre les teneurs des portions successives recueillies à la distillation et la teneur du liquide initial, et conclu de ces recherches à la création d'une méthode générale de dosage des premiers acides de la série grasse, fondée sur la connaissance de ce rapport. Plus tard, M. Muntz, ayant repris ces expériences, a trouvé des rapports sensiblement différents. La méthode analytique, étant basée sur la résolution d'équations du premier degré, doit donc donner des résultats notablement différents, suivant qu'on utilise les chiffres de l'un ou l'autre savant. Il n'est pas possible d'admettre qu'ils n'ont pas pris toutes les précautions nécessaires en vue de s'assurer de la pureté des acides types servant à leurs expériences ; on est donc amené à penser qu'il y a une cause d'erreur dans la méthode expérimentale même, et à se demander jusqu'où cette cause d'erreur entache la valeur des chiffres publiés.

La cause d'erreur est facile à saisir. Les deux auteurs, distillant leurs acides dilués dans des cornues exposées au rayonnement, ne tiennent pas compte des modifications produites dans les produits de la distillation par la condensation des vapeurs sur la panse de la cornue, et, par suite, suivant la surface de la cornue, la vitesse de la distillation, la température de l'enceinte, ils doivent obtenir des résultats presque identiques pour chacun d'eux, mais variables d'un observateur à l'autre.

Afin de vérifier jusqu'à quel point cette cause d'erreur inaperçue peut fausser les résultats, le mieux est de faire la distillation à l'abri du rayonnement, c'est-à-dire dans une enceinte à température sensiblement plus élevée que la température d'ébullition du liquide en expérience.

J'ai employé dans ce but un ballon de 1 litre, au col étiré et recourbé, de façon qu'aucune condensation ne pût retourner en arrière, et plongé dans une double enceinte métallique, chauf-

fée par une couronne de becs Bunsen. Quand un thermomètre, dont le réservoir est voisin du col du ballon, accuse une température de 20 à 30 degrés supérieure à celle qu'atteindra le liquide bouillant, on commence à chauffer le ballon. Il ne peut donc y avoir trace de condensation sur les parois, et, si l'on détermine une ébullition lente, il n'y a pas d'entraînements mécaniques.

Le ballon reçoit dans chaque expérience 550 cc. d'un liquide de titre connu, et l'on recueille successivement 9 échantillons de 50 cc. chacun, dont on prend le titre. On connaît donc, lors de chacune des prises d'essai, le titre du liquide restant dans le ballon. La première prise d'essai est dosée, mais mise de côté comme contenant le résultat de la distillation au-dessous du point d'ébullition. On opère donc, en réalité, sur les 500 cc. restant, dont on connaît le titre.

D'autre part, la pureté des acides a été vérifiée en formant un sel de baryte et déterminant le rapport du poids du sel au poids de la baryte.

Afin d'arriver à obtenir un sel pur, on a employé les méthodes suivantes :

Les acides formique et acétique ont été partiellement saturés par le carbonate de soude, puis les solutions ont été soumises à la distillation, qui a éliminé, outre une partie des acides considérés, presque tous les acides supérieurs, puisque ceux-ci sont déplaçables par les premiers. Les sels neutres ont été purifiés par cristallisations, traités par un léger excès d'acide sulfurique à 60° B, distillés, puis une partie, neutralisée exactement par la baryte, a été desséchée, pesée et calcinée ; sur le résidu, on a dosé la baryte.

L'acide formique a encore été vérifié en profitant de ce qu'il est détruit par le bioxyde de mercure, tandis que les autres ne le sont pas.

Pour l'acide butyrique, on a profité de la faible solubilité du sel de baryte dans l'eau et de sa solubilité dans l'alcool, plus grande que celle des sels barytiques des acides considérés.

Enfin, pour extraire l'acide propionique pur, on a évaporé à sec avec un grand excès d'oxyde de plomb, épuisé à l'eau froide, puis concentré à l'ébullition, de façon à déterminer un précipité cristallin de propionate basique de plomb, fort peu soluble à chaud, qui, traité par un courant d'hydrogène sulfuré, a donné de l'acide propionique pur.

Les tableaux suivants donnent les résultats des essais. J'ai appelé B, à l'exemple de M. Duclaux, le rapport de l'acide recueilli multiplié par 100 à l'acide contenu dans le liquide initial :

VALEURS DE B.

Taux pour 100 dans le liquide initial	Volumes successifs recueillis (10 cs du volume initial) 1	2	3	4	5	6	7	8
	Acide formique.							
1	4.8	10.1	15.8	21.6	28.3	35.2	45.6	54.6
3	4.9	9.9	15.5	21.3	27.7	34.8	43.8	53.4
5	5.0	10.0	15.6	21.4	27.8	35.0	43.6	53.2
10	5.0	10.3	16.0	22.0	28.7	36.4	45.6	56.3
20	5.3	11.1	17.0	23.4	30.6	39.2	48.1	59.8
30	5.7	12.0	18.4	25.5	33.2	42.4	51.9	63.7
40	6.3	13.2	20.4	28.1	36.3	46.5	56.3	68.1
50	7.2	14.6	22.5	30.8	40.1	49.8	60.4	72.0
60	8.0	16.3	24.5	33.2	43.1	52.8	63.9	75.2
	Acide acétique.							
0.5	7.2	15.0	23.0	31.1	39.3	48.6	58.3	68.9
1	7.2	15.0	22.9	31.0	39.2	48.4	58.1	68.8
3	7.2	15.0	22.8	30.8	39.3	48.3	58.0	68.8
5	7.2	15.0	23.0	31.0	39.7	48.6	58.0	68.8
10	7.4	15.3	23.4	31.6	40.3	49.2	58.2	69.6
20	7.8	15 8	23.8	32.1	41.0	50.2	60.2	71.0
30	7.4	15.2	23.1	31.4	40.4	49.2	58.8	69.9
40	7.5	15.2	23.0	31.6	40.2	50.2	59.2	70.1
50	7.8	15.5	23.7	32.4	41.1	51.7	60.6	72.0
60	8.0	16.3	24.6	33.2	42.9	52.6	62.8	74.0
	Acide propionique.							
0.5	12.8	25.0	36.8	47.7	57.9	67.4	76.4	85.3
1	13.4	25.8	37.7	49.4	59.5	68.6	77.7	86.4
3	13.2	26.0	38.0	49.0	59.9	70.0	79.0	87.2
5	12.9	25.2	37.2	48.4	59.2	69.6	78.4	86.6
10	12.0	24.6	35.0	45.8	56.3	66.5	75.7	84.6
15	10.8	21.5	31.8	41.4	52.3	62.5	72.0	81.2
18.4	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**	**80**
20	9.6	19.2	28.9	38.2	48.0	57.8	67.6	76.9
25	9.0	17.8	26.8	35.9	45.0	54.4	63.9	73.7
	Acide butyrique.							
0.5	18.0	35.5	48.7	61.6	72.5	81.6	89.4	95.2
1	18.2	35.8	49.3	62.0	73.1	82.5	90.0	95.6
3	17.1	33.7	47.6	60.4	71.5	80.6	88.8	94.6
5	16.2	31.6	45.6	58.4	69.5	79.0	87.4	93.5
10	13.6	26.6	39 5	51.6	63.0	73.6	82.9	90.4
15	10.9	21.8	32.8	43.6	54.4	64.9	75.2	85.2
17.2	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**	**80**
20	9.0	18.1	27.1	36.2	45.4	54.6	63.8	73.0
25	7.6	15.4	23.0	30.5	38.6	46.5	54.8	62.2
30	6.4	14.0	19.5	26.1	32.8	39.6	46.6	54.4

Des chiffres qui précèdent, il découle que l'on peut appliquer la méthode de M. Duclaux, avec des coefficients modifiés, au

dosage de l'acide formique vis-à-vis de l'acide acétique, tant que le taux des deux acides réunis ne dépasse pas 10 pour 100.

Mais, aussitôt que l'on cherche à appliquer la méthode au dosage des acides gras supérieurs vis-à-vis des premiers, il devient absolument impossible d'admettre que la loi proposée par M. Duclaux soit applicable dans la généralité des cas. Il faut opérer exactement comme il l'a fait, et malheureusement il n'a pas défini les conditions de l'expérience : on n'est donc pas sûr de les reproduire, pas plus que les conditions des expériences de M. Muntz.

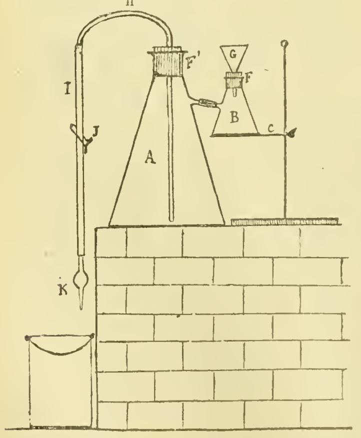
Par suite, les analyses de substances grasses faites par cette méthode ne peuvent être concluantes.

Des résultats numériques indiqués ci-dessus, j'ai déduit la teneur en acides libres des produits dérivés de la distillation de mélanges d'eau et des acides purs étudiés ci-dessus. Je renvoie le lecteur au mémoire que j'ai présenté cette année à l'Académie des sciences.

Nouvel appareil à filtration rapide;

Par M. Georges BERTE.

Assez souvent la filtration de certains liquides présente de grandes difficultés, ce qui rend très lente la séparation du précipité qu'on veut recueillir, et on n'a pas toujours à sa disposition une trompe capable de faire le vide; d'autre part, cet instrument n'est pas toujours facile à régler, et le tube formant siphon ne fonctionne pas très régulièrement; aussi, ai-je imaginé le dispositif suivant, qui répond à tous les besoins.



On se sert de deux vases coniques, portant une tubulure latérale; l'un de ces vases A est plus grand que l'autre et a, par exemple, une capacité de 2 litres; le deuxième B est plus petit et a une capacité de 125 gr. Le vase B est placé sur un support C, de telle façon que les tubulures coïncident et que l'on puisse les réunir par un tube de caoutchouc; les deux vases A et B sont fermés par des bouchons en caoutchouc F et F', dont le premier laisse passer un entonnoir G, garni d'un cône de platine, tandis que le bouchon F' donne passage à un tube de verre recourbé H, destiné à servir de siphon;

l'une des extrémités de ce tube H plonge jusqu'au fond du vase A; à l'autre extrémité est adapté un tube de caoutchouc I, garni d'une pince de Mohr J et terminé par un autre tube de verre renflé et effilé K.

Le vase B est rempli d'eau; l'entonnoir G est garni du filtre sur lequel doit être recueilli le précipité; on amorce le siphon, en aspirant en K, et, lorsque la boule est pleine, on serre la pince. L'appareil est prêt à fonctionner. Il suffit, après avoir versé la liqueur à filtrer sur le filtre, de desserrer la pince, pour obtenir un vide plus ou moins rapide et plus ou moins complet, qu'on fait varier suivant la consistance du précipité. Le cône de platine dont est garni l'entonnoir garantit la pointe du filtre et permet de donner au tube I, par lequel s'écoule le liquide, son entier diamètre. Ce système a l'avantage d'un réglage facile et d'une grande régularité.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Oxyde cuivreux, réactif des azotites. — M. PAUL SABATIER (*Comptes rendus* du 15 juin 1896, p. 1417). — Lorsqu'on dissout dans l'acide sulfurique concentré une très petite quantité d'azotite de soude, on obtient une liqueur incolore et limpide, qui se colore *immédiatement* en violet pourpre très intense, lorsqu'on y ajoute quelques parcelles d'oxyde cuivreux rouge; la réaction est accompagnée d'un léger dégagement d'oxyde azotique, et l'oxyde cuivreux se dissout. La coloration produite est fugace, parce que l'oxygène et l'humidité de l'air contribuent à la détruire; le produit violet obtenu n'est autre chose que le sel cuivrique de l'acide nitrosodisulfonique, acide violet, que M. Sabatier est parvenu a préparer.

Tous les composés cuivreux (bromure, iodure, chlorure, hyposulfite double cuproso-sodique), tous les composés cuproso-cuivriques (sulfite rouge, hyposulfite ammoniacal bleu violet de Schütte) fournissent nettement la même réaction, mais plus ou moins rapidement.

M. Sabatier utilise cette réaction pour caractériser l'acide azoteux; il procède, à cet effet, de la manière suivante : on prend une goutte du liquide dans lequel on recherche la présence de l'acide azoteux, et on dépose cette goutte sur une soucoupe blanche; on ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré; après le mélange des deux gouttes opéré, on fait tomber quelques grains d'oxydule cuivreux. S'il y a un nitrite, la teinte violette apparaît immédiatement.

La réaction est nette, même quand le liquide ne contient que 1/30 de molécule d'acide nitreux par litre; elle est cependant moins sensible que celle de la métaphénylène-diamine (réactif de Griess). Elle est gênée par la présence d'une proportion notable d'azotate. X. R.

Dosage de la potasse. — M. CH. FABRE (*Comptes rendus*, 8 juin 1896, p. 1331). — L'auteur propose d'apporter au dosage de la potasse par le chloroplatinate, la modification suivante, dans le but d'abréger le temps nécessaire à cette opération :

On dissout le chloroplatinate dans l'eau bouillante; on réduit le platine à l'état métallique au moyen d'un métal, et, dans cette solution, on titre le chlore.

On opère de la manière suivante : La solution du sel de potasse à doser est évaporée au bain-marie avec un léger excès de chlorure de platine. On ajoute, vers la fin de l'opération, quelques gouttes d'eau régale, pour détruire les composés ammoniacaux qui auraient pu exister. On reprend le résidu par quelques centimètres cubes d'eau, et on évapore de nouveau. Le résidu est broyé, dans la capsule, avec quelques centimètre cubes d'alcool à 90°. On recueille le résidu sur un filtre, on lave à l'alcool, jusqu'à ce que la dissolution alcoolique soit incolore ; on termine le lavage en faisant passer sur le filtre un peu d'éther, pour déplacer l'alcool qui imprègne le résidu. Quand l'éther est évaporé, on reprend par l'eau bouillante. Pour opérer la réduction, on se sert de préférence du magnésium en poudre, tel qu'on le trouve dans le commerce. On lave ce magnésium, d'abord à l'alcool, puis à l'eau, et on ajoute par petites fractions la bouillie métallique ainsi obtenue dans la solution maintenue à 60 degrés environ. La réaction s'effectue rapidement ; il faut éviter l'emploi d'un trop grand excès de magnésium, parce que la réaction est alors tumultueuse, le métal dégageant de l'hydrogène par son action sur l'eau.

Si l'on emploie trop de magnésium, si la température est trop élevée et si la solution est trop concentrée, il peut se former une petite quantité d'oxychlorure de magnésium, qui est retenue par le précipité : on évite cet inconvénient en ajoutant, à la fin de l'opération, quelques gouttes d'SO^4H^2; on filtre; dans la liqueur filtrée, on ajoute un léger excès de carbonate de chaux précipité, puis du chromate de potasse, et on titre au moyen de la solution d'argent N/10.

Les résultats obtenus par ce procédé sont très suffisamment exacts. Les différences observées par l'auteur ont été au maximum de 0.2 pour 100 sur une teneur de 48 pour 100 de potasse. X. R.

Valeur alimentaire du pain suivant le degré de blutage des farines. — M. Aimé GIRARD (*Comptes rendus* des 8 et 15 juin 1895, p. 1309 et 1382). — Depuis longtemps, M. Aimé Girard s'attaque à un préjugé qui consiste à considérer le pain blanc fait avec des farines pures comme étant moins nourrissant que le pain bis fabriqué avec des farines inférieures; ceux qui propagent ce préjugé ne manquent pas de dire, à l'appui de leur opinion, que les farines pures contiennent peu de gluten et que le pain qui en provient est principalement formé d'amidon.

Ce sont là des erreurs que M. Aimé Girard entreprend, une fois de plus, de réfuter.

Ceux qui prétendent que le pain provenant de farines pures contient peu de gluten s'appuient sur un fait qui est exact en lui-même, mais dont ils exagèrent la valeur; ils disent qu'aux débris de son qu'un blutage imparfait laisse dans les farines inférieures reste attachée une couche de l'amande du grain, et que cette couche possède une richesse en gluten supérieure à celle de l'amande considérée dans son entier.

Ce qu'il y a de vrai dans cette assertion, c'est que, par rapport au grain entier, l'importance pondérale de cette couche riche en gluten est à peu près insignifiante, attendu qu'elle mesure à peine 1/10 de millimètre d'épaisseur, alors que l'amande entière ne mesure pas moins de 3 à 6 millim. environ.

D'ailleurs, M. Aimé Girard a déterminé la quantité de gluten contenue dans des farines blutées à des taux d'extraction différents. Les farines supérieures mises en expérience ont été blutées au taux d'extraction de 60 pour 100, tandis que les farines inférieures ont été blutées à un taux qui a toujours dépassé 70 pour 100, et qui a été 72 à 73 pour 100 pour les blés tendres et 74 pour 100 pour les blés durs.

Pour les blés tendres, la farine blutée à 60 pour 100 contenait de 11.38 à 11.65 pour 100 de gluten sec, tandis que la farine blutée à 72 et 73 pour 100 en contenait de 11.68 à 11.69 pour 100, soit un écart de 0.04 à 0.30 pour 100 seulement au profit de la farine inférieure.

Pour les blés durs, la farine blutée à 60 pour 100 contenait 14 pour 100 de gluten sec, tandis que celle blutée à 74 pour 100 en contenait 14.07 pour 100, soit 0.07 pour 100 de plus que la farine supérieure.

Comme on le voit, les différences, au point de vue de la teneur en gluten, sont insignifiantes.

Et maintenant, si, au lieu de considérer les farines, on considère le pain qu'elles fournissent, on constate que le pain fabriqué avec les farines inférieures retient, à la sortie du four, une plus grande quantité d'eau; 100 kilog. de farine blutée à 60 pour 100

donnent de 132 à 135 kilog. de pain, tandis que 100 kilog. de farine blutée à 72, 73, 74 pour 100 donnent de 138 à 140 kilog. de pain; si l'on calcule la quantité de gluten contenue dans 1 kilog. de pain, en se basant sur les quantités de gluten contenues dans les farines, on voit que le pain blanc, fabriqué avec les farines blutées à 60 pour 100, contient de 84 à 86 gr. de gluten par kilog. pour les blés tendres et 103 gr. pour les blés durs, tandis que le pain bis contient 83 gr. de gluten pour les blés tendres et 104 gr. pour les blés durs; donc, le pain bis fait avec les farines de blé tendre est moins riche en gluten que le pain blanc; celui qui est fabriqué avec les farines de blé dur contient 1 gr. de plus de gluten par kilog.

Après avoir reproché, à tort, au pain blanc de ne pas contenir autant de gluten que le pain bis, les partisans de ce dernier soutiennent encore que le pain blanc n'apporte pas à l'alimentation une provision suffisante d'acide phosphorique. C'est encore là une objection dont M. Aimé Girard a démontré le peu de valeur en instituant une série d'expériences précises. Laissant de côté l'alimentation des personnes aisées, qui est toujours surabondante, il a démontré que les artisans, même les plus pauvres, trouvent toujours dans les aliments autres que le pain qu'ils consomment, une quantité d'acide phosphorique représentant au moins le double de la quantité qui est nécessaire à l'entretien de l'organisme, et qui, d'après les physiologistes les plus exigeants, serait de 3 gr. 19. Dans les pays où l'alimentation des ouvriers se compose de soupes aux légumes, de pommes de terre, de galette de sarrasin, de châtaignes, de haricots, de fromage, etc., M. Aimé Girard a pesé la ration consommée par chacun d'eux, et il a constaté qu'ils absorbaient chaque jour de 6 à 7 gr. d'acide phosphorique, soit le double de ce qu'exige l'entretien physiologique. Dans la ration alimentaire de ces ouvriers, intervenait, en outre, 1 kilog. 500 d'un pain qui, de son côté, apportait une nouvelle quantité d'acide phosphorique de 3 gr. 20 pour le pain bis et de 3 gr. 10 pour le pain blanc; d'où il résulte que, pour l'acide phosphorique comme pour le gluten, l'avantage que présente le pain bis est essentiellement négligeable.

On ne doit pas oublier non plus que, au point de vue de la perméabilité par les sucs digestifs, de la digestibilité et de la conservation, etc., le pain blanc des farines pures est supérieur au pain bis des farines inférieures.

En définitive, le pain véritablement utile, le pain normal, c'est le pain blanc, fait de farine pure blutée à un taux d'extraction de 60 à 68 pour 100, pain qui est vendu à Paris sous le nom de *pain boulot* ou de pain fendu : quant à la partie du grain qui ne passe pas dans la farine, le meilleur procédé d'utilisation

consiste à la réserver pour l'alimentation du bétail, de telle sorte que l'homme retrouve, sous forme de viande, ce qu'il a abandonné sous forme de pain.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyses indirectes. — M. Ed. K. Landis (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 182). — L'auteur donne quelques formules qui peuvent s'appliquer dans tous les cas où les poids atomiques des deux éléments à déterminer ne sont pas les mêmes. Seuls, le cobalt et le nickel ne peuvent être ainsi déterminés. Ces méthodes indirectes sont particulièrement bonnes dans le cas du sodium et du potassium.

Première Méthode.

Les données sont les suivantes :

W, poids du mélange des deux sels;
w, poids total du radical commun aux deux sels (Cl, Br, I, etc.);
x, poids du sel dont la teneur en radical commun est la plus élevée;
y, poids du sel dont la teneur en radical commun est la plus faible;
a, teneur en radical commun de 1 partie de x;
b, — — — — y.

Nous avons $x + y = W$

$$ax + by = w$$

Remplaçons x par sa valeur.

$$a(W - y) + by = w$$

d'où l'on tire

$$y = \frac{w - aW}{b - a}$$

et

$$x = \frac{w - bW}{a - b}$$

Règle. — Donc, pour trouver x ou y, il suffit de multiplier le poids du mélange des deux sels par le coefficient a ou b de l'autre sel, retrancher ce produit du poids du radical commun et diviser ce résultat par la différence des coefficients.

Deuxième Méthode.

Mêmes données que ci-dessus et mêmes symboles, excepté que a représente le poids moléculaire de x, et
b — — — y.

Si tout le radical commun (Cl, Br, I, etc.) était combiné avec

y, nous aurions un poids plus élevé que W, et s'il était combiné avec x, un poids moins élevé que W. Dans l'un ou l'autre cas, appelons ce nouveau poids W'.

Alors
$$\frac{b}{a}x + \frac{b}{b}y = W'$$
et
$$\frac{a}{a}x + \frac{b}{b}y = W$$

Retranchons, nous avons
$$\frac{b-a}{a}x = W' - W$$
et
$$x = \frac{a(W' - W)}{b-a}$$

Règle. — Calculer le nouveau poids W' obtenu, en supposant que la totalité du radical commun soit combiné avec un des sels : retrancher de ce nouveau poids W' le poids connu W des deux sels. On a alors la proportion suivante : la différence des poids moléculaires est à la différence trouvée $W' - W$ comme le poids moléculaire du sel amenant cette différence est à la quantité cherchée de ce sel :
$$\frac{b-a}{W'-W} = \frac{a}{x}$$
d'où l'on tire
$$x = \frac{a(W' - W)}{b-a}$$

L'auteur considère ensuite le cas de trois substances, un iodure, un bromure et un chlorure, dissous dans le même liquide, et se propose de déterminer leurs quantités respectives (méthode Woodward). Il prélève trois volumes égaux du liquide.

Le premier est précipité par le nitrate d'argent, et le précipité formé de chlorure, bromure et iodure d'argent est pesé.

Le deuxième est précipité de la même manière, puis mis en digestion avec du bromure de potassium, jusqu'à ce que le brome ait déplacé entièrement le chlore. Le mélange de $AgBr + AgI$ est pesé.

Le troisième est précipité comme les précédents et mis à digérer avec de l'iodure de potassium, jusqu'à entière conversion en iodure d'argent, qui est finalement pesé.

La méthode de Crookes est inverse ; il remplace l'iode par le brome, et le brome par le chlore.

Supposons donc avoir un mélange d'iodure, de bromure et de chlorure d'argent.

Formule Woodward.	Formule Crookes.
$AgI + AgBr + AgCl = W$	$AgI + AgBr + AgCl = W$
$AgI + AgBr + AgBr = W'$	$AgBr + AgBr + AgCl = W'$
$AgI + AgI + AgI = W''$	$AgCl + AgCl + AgCl = W''$

Soit $x = AgCl$ a son poids moléculaire.
— $y = AgBr$ b — —
— $z = AgI$ c — —

$$x + y + z = W$$
$$\frac{b}{a}x + y + z = W'$$
$$\frac{c}{a}x + \frac{c}{b}y + z = W''$$

d'où

$$x = \frac{a(W' - W)}{b - a}$$
$$y = \frac{b(W'' - W')}{c - b} - \frac{b(W' - W)}{b - a}$$

et $z = W' - \frac{b(W'' - W')}{c - b}$

$$x + y + z = W$$
$$x + y + \frac{b}{c}z = W'$$
$$x + \frac{a}{b}y + \frac{a}{c}z = W''$$

d'où

$$z = \frac{c(W - W')}{c - b}$$
$$y = \frac{b(W' - W'')}{b - a} - \frac{b(W - W')}{c - b}$$

et $x = W' - \frac{b(W' - W'')}{b - a}$

P. T.

Recherche de l'azote nitrique dans les eaux potables. — MM. ALESSANDRI et GUACINI (*Italia termale*). — Le réactif proposé par les auteurs est de l'acide chlorhydrique saturé à chaud d'acide phénique ; après refroidissement, on sépare l'excès de ce dernier.

Pour se servir de ce réactif, on procède de la manière suivante : on évapore à sec, dans une capsule, une petite quantité d'eau, et on verse, sur le résidu salin desséché, 3 ou 4 gouttes du réactif ; si l'eau contient des azotates, il se forme une coloration violette, à laquelle la chaleur donne plus d'intensité, et qui passe au vert émeraude après addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Cette réaction est très sensible et caractéristique des azotates ; de plus, elle ne nécessite pas l'intervention de l'acide sulfurique. X. R.

Analyse de l'acide fluorhydrique commercial, par M. KARL F. STAHL (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 415). — L'acide commercial, contenant de 40 à 52 pour 100 d'HFl, est enfermé dans des vases en plomb ou des bouteilles en gutta-percha. L'acide faible, d'une teneur d'environ 35 pour 100 d'HFl, ou moins, est expédié dans des barils en bois. Aux États-Unis, l'acide chimiquement pur est conservé dans des bouteilles en cérésine, tandis qu'en Europe on emploie des vases en gutta ou en platine. Les impuretés que contient ordinairement l'HFl commercial sont l'acide hydrofluosilicique et l'acide sulfurique.

L'échantillon à analyser est placé dans l'eau à 15 degrés centi-

grades pendant cinq minutes, puis on en prend le poids spécifique à l'aide d'un densimètre en platine. Ensuite, à l'aide d'un petit tube de platine servant de pipette, on pèse : 1° 2 gr. de l'acide dans un petit creuset de platine, contenant environ 5 cc.: 2° 2 gr. dans un grand creuset de platine, tenant environ 40 cc.: 3° 4 gr. dans une petite capsule de platine.

1° *Acidité totale.* — On place le petit creuset de platine, muni de son couvercle, dans un grande capsule de platine d'environ 100 cc., puis on ajoute, suivant la teneur supposée, 25 ou 50 cc. de soude caustique normale dans la capsule, jusqu'à recouvrir le couvercle du creuset, et on mélange la soude et l'acide avec une baguette de platine. On ajoute 2 gouttes d'une solution alcoolique de phénol phtaléine, puis goutte à goutte de la solution normale de soude, jusqu'à coloration rouge. On chauffe ensuite à environ 50 degrés centigrades ; la coloration disparaît. On recommence ainsi les additions de soude, jusqu'à coloration persistante, à chaud. A ce moment, les acides sulfurique, fluorhydrique et hydrofluosilicique sont saturés. On a employé un certain nombre de centimètres cubes que nous appellerons *a*.

L'auteur rejette l'emploi du tournesol comme indicateur, la fin de la réaction avec ce dernier n'étant pas nette.

2° *Acide hydrofluosilicique.* — A la quantité d'acide pesée dans le grand creuset (2 gr.), on ajoute environ 5 cc. d'eau, puis, lentement, environ 2 gr. de carbonate de potasse, soit en petits morceaux, soit en solution concentrée, et environ 15 cc. d'alcool à 50°, et enfin, autant de centimètres cubes d'alcool à 95°, qu'on a ajouté d'eau ; ce qui donne un volume total d'environ 25 cc. contenant 50 pour 100 d'alcool. On laisse reposer au moins une heure. On filtre et on lave le précipité gélatineux de fluosilicate de potassium avec de l'alcool à 50°, jusqu'à non-acidité au papier tournesol. Puis, on met le filtre et son contenu dans une capsule de platine ; on ajoute 25 cc. d'eau et on chauffe à environ 50 degrés centigrades ; enfin, on titre avec la soude caustique normale et la phtaléine, comme il a été dit plus haut.

On obtient ainsi un nouveau nombre de centimètres cubes *b*.

3° *Acide sulfurique.* — La capsule contenant 4 gr. d'acide est chauffée au bain-marie, jusqu'à disparition totale de fumées acides. On titre ensuite le liquide sirupeux obtenu, qui contient l'acide sulfurique, à froid, avec la solution alcaline normale.

On obtient ainsi un troisième nombre *c*.

Le nombre de centimètres cubes employés dans le premier titrage *a*, représente l'alcali nécessaire à la neutralisation des trois acides. Pour trouver le nombre de centimètres cubes de soude correspondant à H Fl seul, il faut retrancher de ce nombre

a, le nombre $b + \frac{b}{2}$ (car, dans le fluosilicate de potassium, 2 atomes de fluor sont neutralisés et dans le deuxième dosage on ne sature que les 4 atomes combinés avec la silice) et la moitié de *c*.

Donc

$$\text{H Fl pour } 100 = a - \left(\frac{3}{2}b + \frac{c}{2}\right)$$

Voici, suivant l'auteur, la composition de quelques échantillons d'acide fluorhydrique commercial :

Poids spécifique. .	1.299	1.264	1.253	1.244	1.264	1.282	1.247	1.234
H Fl.	42.2	44.3	48.1	48.5	51.1	54.2	47.6	33.5
$H^2 Si Fl^6$.	14.9	10.1	4.7	5.0	6.8	8.1	6.3	10.6
$SO^4 H^2$.	0.8	0.8	4.0	1.9	1.4	1.2	0.8	1.9

P. T.

Dosage de la potasse à l'état de chloroplatinate. — M. H. PRECHT (*Chem. Ztg*, 1896, p. 209). — Stassfurt expédie beaucoup de sels de potasse en Suède. Depuis quelque temps, les chimistes suédois ont prétendu que les envois de kaïnite présentaient fréquemment une teneur en potasse inférieure à la limite minimum indiquée. Ils attribuent ce fait à la défectuosité de la méthode de dosage employée à Stassfurt, consistant principalement dans l'emploi d'alcool d'une concentration non appropriée, pour le lavage du chloroplatinate.

L'auteur établit que l'alcool absolu est celui qui convient le mieux pour le lavage du chloroplatinate de potasse. C'est donc celui-ci qu'on doit employer, de préférence à l'alcool à 90°, dans lequel le chloroplatinate de sodium est moins soluble.

La solubilité du chloroplatinate de potasse dans l'alcool est indiquée par le tableau suivant :

Alcool absolu.	1 : 42.600
— à 96°.	1 : 37.300
— à 80°.	1 : 26.000

Le chloroplatinate de magnésium est tellement soluble dans l'alcool de toute concentration, qu'il n'y a pas lieu de s'en occuper.

C. F.

Essai de l'huile de foie de morue. — MM. A. JORISSEN et E. HAIRS (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, avril 1896, d'après le *Journal de pharm. de Liège*, 1895, p. 253 et 277, et 1896, p. 1 et 35). — Les auteurs, dans cet important travail, ont étudié successivement les différents procédés et réactions indiqués pour reconnaître les falsifications de cette huile ; ils les ont appliqués à divers échantillons préparés par eux ou qui leur ont été fournis par divers praticiens.

Nous ne pouvons entrer dans le détail des observations contenues dans leur note; nous nous contenterons de les résumer en renvoyant le lecteur au travail original.

Poids spécifique à 15 degrés. — Les chiffres obtenus varient entre 0.929 et 0.924; d'autres auteurs signalent des densités inférieures (jusque 0.920). Le poids spécifique si variable ne présente donc pas une grande importance au point de vue de la recherche des falsifications.

MM. Jorissen et Hairs signalent que l'huile préparée par eux, suivant les prescriptions de la Pharmacopée belge, avait un poids spécifique 0.929, alors que la Pharmacopée assigne à l'huile de foie de morue officinale 0.920 à 0.922. Ce chiffre devrait donc être modifié.

Essai au réfractomètre d'Abbe-Zeiss à la température de 25 degrés. — Cet essai peut fournir d'utiles indications, quand il s'agit de mélanges d'huile de foie et d'huiles végétales. Il doit être fait à la lumière jaune, parce que l'huile de foie présente une zone colorée en bleu dans la région de la ligne d'extinction.

Les huiles de foie de morue pures donnent de 82 à 76° (ce dernier chiffre peut être considéré comme un minimum), alors que les huiles végétales ont un degré réfractométrique moins élevé (huile de coton 67°5). Les huiles de poisson ne peuvent, en général, être décelées, car elles marquent de 65 à 78°.

Les indices de Kœttstorfer, de Meissl et de Hehner, ainsi que le *point de fusion des acides gras,* ne fournissent que des données d'une importance assez accessoire.

L'*échauffement sulfurique* est une opération délicate, lorsqu'on opère sur les huiles de foie, car celles-ci s'échauffent fortement au contact de SO^4H^2; la masse se boursoufle fortement, au point de sortir parfois du récipient. Il faudrait, pour obtenir des résultats concordants, prendre des précautions spéciales.

En opérant sur 15 cc. d'huile et 5 cc. de SO^4H^2 à 63° Baumé, l'huile préparée suivant les prescriptions de la Pharmacopée a donné 114 degrés. Trois autres huiles de foie de bonne qualité fournissent 93, 104 et 107 degrés.

Des huiles suspectes ou falsifiées ont donné 85 et 81 degrés.

Indice d'iode. — C'est, suivant les auteurs, un des essais les plus importants. Ils font observer, en confirmant les dires d'autres auteurs, qu'il importe de faire réagir sur l'huile un excès notable de solution d'iode et de sublimé, et de ne procéder à la détermination de l'excès d'iode que six heures au moins après que l'on a effectué le mélange. Les auteurs ont, de plus, observé que l'indice d'iode diminue lorsque l'huile vieillit. Une huile fraîche donnant un indice de 165 ne donnait plus que 155.8 après

quatre mois. Pour d'autres huiles pures, l'indice variait de 140 à 154.6. (Le chiffre 140 serait un minimum.) Une huile falsifiée titrait 122.2.

La *température critique de dissolution* de l'huile de foie préparée d'après la formule de la Pharmacopée, déterminée par M. Crismer, a donné 120 degrés, avec une *acidité* de 0.4.

MM. Jorissen et Hairs rappellent ensuite les réactions connues: la *coloration pensée* obtenue en ajoutant à un gramme d'huile trois gouttes de SO^4H^2 *concentré;* la *coloration violette fugace* que donne une goutte de SO^4H^2 ajoutée à la solution d'une goutte d'huile dans 19 à 20 gouttes de sulfure de carbone. Ils font remarquer que la lumière agit sur les huiles de foie et qu'au bout de quelques mois, la coloration violette obtenue par les réactifs ci-dessus devient très faible. Des échantillons suspects, ne donnant pas les caractères des huiles de foie, se coloraient en bleu-indigo; d'autres ne donnaient pas de coloration.

L'*acide nitrique fumant* communique à l'huile de foie de morue une magnifique *teinte rose feu.* Les auteurs, qui attachent à cette réaction une certaine importance, la font en plaçant 10 à 15 gouttes d'huile dans un verre de montre, et en faisant arriver en contact avec l'huile 3 gouttes d'acide. La coloration rose feu se produit. Si l'on mélange, le liquide prend, dans toute sa masse, la même coloration; puis, la teinte rouge s'atténuant, le mélange passe au jaune. Les huiles de poisson ne donnent pas cette réaction. Des huiles suspectes ont pris, dans les mêmes conditions, une coloration bleue, passant au verdâtre.

Les auteurs font remarquer qu'aucune de ces réactions, pas plus du reste que les réactifs d'Allen et de Wellmans, ne permettent de déceler la présence d'huile de coton dans l'huile de foie. Le réactif de Bechi peut être employé dans ce but, en observant cependant que certaines huiles de foie pourraient donner lieu à la formation de sulfure d'argent.

Les auteurs s'occupent ensuite de l'action du froid sur l'huile de foie de morue. La plupart des Pharmacopées spécifient qu'à 0 degré, l'huile de foie de morue ne doit pas se figer, ou ne doit pas abandonner une forte proportion de matières grasses solides. Ils font remarquer que l'huile, préparée suivant la méthode indiquée dans la Pharmacopée belge, abandonne, par le froid, une certaine quantité de glycérides solides, mais sans se figer, alors que les huiles pures du commerce restent limpides, car elles ont été, lors de la fabrication, soumises à l'action du froid. Les huiles de poisson et des huiles suspectes se sont figées, de manière qu'il était possible de retourner le tube sans provoquer l'écoulement du produit.

Les auteurs indiquent que l'huile préparée par eux avec des

foies frais, suivant les prescriptions de la Pharmacopée belge, donne les réactions normales : elle abandonne à 0 degré des flocons de glycérides solides, mais elle reste fluide. Elle fournit les chiffres suivants :

Poids spécifique à 15 degrés : 0.929.
Essai au réfractomètre d'Abbe-Zeiss à 25° : 82°.
Indice de Kœttstorfer : 193.
Point de fusion des acides gras : 29 degrés.
Indice d'iode : 155.8.
Température critique de dissolution : 120 degrés.
Acidité : 0.4.

Les auteurs, en terminant leur intéressant travail, font observer que, la composition des huiles de foie de morue variant suivant leur mode de préparation, et les données analytiques étant encore peu nombreuses, l'essai de ces huiles est délicat, et que le chimiste, après avoir tiré parti de tous les procédés d'investigation dont il dispose actuellement, hésite encore parfois à se prononcer. X. R.

Analyse de persulfate d'ammoniaque. — M. F. ULZER (*Chem. Zeit. Répert.*, 1896, p. 36). — L'auteur a effectué l'analyse de plusieurs persulfates d'ammoniaque, pour y doser la quantité d'oxygène actif. Voici les résultats moyens qu'il a obtenus :

Persulfate d'ammoniaque	45.6	pour 100
Sulfate acide d'ammoniaque.	48.77	—
Résidu fixe par calcination.	0.61	—
Eau.	5.01	—

La teneur de 45.6 pour 100 de persulfate d'ammoniaque correspond à 3.20 pour 100 d'oxygène actif. C. F.

Recherches sur les fonctions optiques de quelques albumines végétales. — M. J. KJELDAHL (*Cent. Blatt. für Agricult. Chemie,* 1896, p. 197). — L'auteur a trouvé que la quantité de matières albuminoïdes que l'on peut extraire de la farine de froment par l'alcool dépend, pour ainsi dire, exclusivement du titre de celui-ci. Si l'on représente la solubilité de ces matières dans l'alcool par une courbe ayant pour abcisses le pourcentage de l'alcool en degrés (0° à 100°), et pour ordonnées les quantités d'azote dissoutes (en pour 100 de l'azote total), on observe un minimum pour l'alcool à 20° et un maximum pour l'alcool à 55°. Au-dessus de 55°, la solubilité diminue rapidement et la courbe atteint presque la ligne 0 pour l'alcool à 90°. La quantité d'alcool employé, la durée d'action, la température même n'ont que peu d'influence sur la quantité d'albumine dissoute. En raison de ce qui précède, les matières albuminoïdes

employées dans les expériences ci-dessous ont été extraites par l'alcool à 55°, à la température ordinaire. Elles ont ensuite été précipitées par un fort refroidissement, puis redissoutes et reprécipitées de la même manière à plusieurs reprises ; enfin, précipitées par l'alcool absolu, traitées par l'éther et séchées dans le vide. On a opéré des fractionnements dans les précipités obtenus, partie en refroidissant successivement les solutions à températures déterminées et de plus en plus basses, partie en opérant des distillations fractionnées de l'alcool.

Toutes les albuminoïdes tirées de la farine de froment ont une teneur presque constante de 52 pour 100 en carbone et 17.25 pour 100 en azote. Leurs solutions dans l'alcool à 55° possèdent un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = - 92°$. Ce chiffre est à un tel point constant, non seulement pour des froments de divers pays (Danemark, contrées du Danube, Californie), mais également pour les récoltes de quatre années qui ont été examinées (1888 à 1891), qu'on serait tenté de supposer que le froment ne contient qu'une seule matière albuminoïde soluble dans l'alcool. Mais Ritthausen en a signalé trois.

Le pouvoir rotatoire de la solution acétique varie énormément avec l'état de concentration de l'acide. En employant l'acide acétique cristallisable, il est de $\alpha_D = - 81°$. Dans les solutions faibles (de 5 pour 100 jusqu'à 1 pour 1,000), $\alpha_D = - 111°$. Les solutions en lessives alcalines, extrêmement diluées, paraissent jouir du même pouvoir rotatoire que les solutions acétiques diluées. La solution phénique a une rotation de

$$\alpha_D^{40°} = - 130°.$$

Pour la farine de seigle, la courbe de dissolution a le même aspect que pour le froment. L'alcool à 55° dissout un peu plus de 50 pour 100 des matières albuminoïdes totales. On peut facilement obtenir le gluten de seigle pur en grandes quantités. Il contient 53.6 pour 100 de carbone et 17.20 pour 100 d'azote. Les solutions alcooliques (55°) font dévier le plan de la lumière polarisée $\alpha_D = - 121°$. Les autres solutions se comportent comme ci-dessous :

Solutions dans l'acide acétique cristallisable. . $\alpha_D = - 105°$.
— acides faibles. . . . . $\alpha_D = - 144°$.
— dans le phénol . . . . $\alpha_D^{40°} = - 157°$.

La farine d'orge possède une courbe de solubilité en tout semblable à celles des deux farines susdites. Toutefois, il ne se dissout dans l'alcool à 55° qu'un peu moins de 50 pour 100 de la matière azotée totale. La matière albuminoïde obtenue donne à l'analyse 53 pour 100 de carbone et 16.52 pour 100 d'azote. Les pouvoirs rotatoires ne sont pas aussi constants que ceux des

deux farines précédentes. Les chiffres moyens obtenus sont les suivants :

Solution alcoolique (55°). . . . . . $\alpha_D = - 111°$.
— acétique diluée. . . . . . $\alpha_D = - 130°$.
— phénique. . . . . $\alpha_D = - 149°$.

Dans le cas de la farine d'avoine, la courbe de solubilité atteint son maximum avec de l'alcool à 60° ; mais, même à cette concentration, l'alcool ne dissout qu'une petite quantité de substance, et celle-ci se transforme facilement en une modification insoluble. La préparation de solutions suffisamment claires pour la polarisation n'a pas réussi. Dans l'acide acétique ou dans la lessive de soude diluée, on a trouvé $\alpha_D = - 83°$ (?).

La farine de maïs possède une courbe de solubilité totalement différente des précédentes. Le minimum correspond à l'alcool à 40°-50°, le maximum à l'alcool à 75°-85°. On ne peut pas isoler la matière albuminoïde par congélation, mais on la précipite par addition d'eau. Les essais polarimétriques ont donné les résultats suivants :

Solution alcoolique (75°). . . . . $\alpha_D = - 35°$.
— dans l'acide acétique cristallisable. . . . $\alpha_D = - 28°$.

La matière albuminoïde du maïs ne se dissout pas bien dans l'acide acétique dilué. Il y a toujours un louche qui persiste. L'addition de sels neutres aux solutions agit de façon très différente suivant les cas. Ainsi, le chlorure de sodium précipite les solutions dans l'acide acétique faible. Des quantités très minimes de NaCl, aussi bien que d'autres sels, réduisent considérablement le pouvoir rotatoire spécifique.

Par contre, l'addition de sel aux solutions alcooliques diluées a une influence complètement opposée. Par exemple, une solution d'alcool à 55° saturée de NaCl (2 pour 100), ou mieux, une solution alcoolique à demi saturée de chlorure de calcium (16 pour 100 environ), possèdent, vis-à-vis de la matière albuminoïde, un pouvoir dissolvant beaucoup plus grand que l'alcool exempt de sels. De plus, le pouvoir rotatoire spécifique paraît augmenter dans ces solutions salines. C. F.

Nouvelle méthode d'analyse des asphaltes. — M. S. P. SADTLER (*Monit. scientifique*, avril 1896, p. 299, d'après *The Journ. of the Franklin Institute*, t. CXL, n° 839). — L'auteur emploie la méthode suivante, qu'il préconise comme donnant de meilleurs résultats que celle indiquée par Mlle L. Linton (1).

On prépare, dans un creuset de Gooch, un filtre en amiante.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1er juin 1896, p. 221.

que l'on sèche parfaitement. On place dans ce creuset environ 10 gr. de sable fin, que l'on a calciné et refroidi au préalable, et un gros fil de platine d'environ 8 cent. de longueur. On sèche le tout à 100 degrés, jusqu'à poids constant. On ajoute alors 1 à 2 gr. d'asphalte (finement pulvérisé, s'il s'agit d'un asphalte solide), que l'on mélange intimement au sable au moyen du fil de platine, en ayant soin de ne pas déplacer le filtre en amiante. On repèse le tout afin de déterminer le poids exact de la prise d'essai. On sèche le creuset et son contenu à 100 degrés jusqu'à poids constant. La perte est comptée comme humidité et perte à 100 degrés.

On place ensuite le creuset dans un appareil à extraction continue, formé de deux tubes de verre concentriques disposés verticalement. Le creuset est placé dans le tube intérieur, tandis que le tube extérieur est mis en communication, d'une part, avec l'appareil où le solvant doit être vaporisé, et, d'autre part, avec le condensateur à reflux. L'appareil contenant le solvant est chauffé au bain-marie ou au bain de sable.

On épuise d'abord à l'acétone, jusqu'à ce que la perte de poids ne soit plus que de 1 à 2 milligr. en deux heures. On enlève alors le creuset; on dessèche et on pèse. La perte de poids représente le pétrolène.

On épuise ensuite de la même manière avec le chloroforme, et la perte de poids représente l'asphaltène.

Le temps nécessaire à l'épuisement varie suivant les asphaltes, mais il n'excède jamais douze heures pour l'acétone et huit heures pour le chloroforme. Le creuset doit être pesé pour la première fois après quatre heures d'épuisement, puis toutes les deux heures jusqu'à poids constant. On le sèche chaque fois à 100 degrés.

Le résidu est calciné: la perte de poids représente les matières organiques non bitumeuses. On a finalement les matières minérales.

Voici des résultats d'analyses faites par ce procédé:

	Asphalte raffiné de la Trinité.		Asphalte raffiné de Bermudez.		Asphalte liquide d'Alcatraz.
	I	II	I	II	
	—	—	—	—	—
Pétrolène	46.40	46.41	66.47	66.45	89.21
Asphaltène	15.14	15.20	29.66	29.71	9.39
Matières organiques non bitumineuses	3.02	2.95	1.76	1.73	traces
Matières minérales. . .	35.44	35.44	2.11	2.11	1.40
	100 »	100 »	100 »	100 »	100 »

X. R.

Recherche des savons dans les graisses et les huiles. — M. MORPURGO (*Giorn. di farm.*, 1896, p. 71). — La substance grasse à analyser est dissoute dans l'éther et additionnée de son volume d'une solution alcoolique saturée d'acide métaphosphorique. La présence d'un savon se manifeste par un trouble ou un précipité de métaphosphate, insoluble dans le mélange éthéro-alcoolique. Le précipité, traité par le chlorure de platine, donne un précipité jaune cristallin, dans le cas d'un savon de potasse, et ne donne rien dans le cas d'un savon de soude, d'alumine ou de fer. Cette méthode ne peut servir à reconnaître un savon ammoniacal. A. D.

Recherche de l'huile de résine dans les huiles végétales. — M. P. CORNETTE (*Annales de pharm. de Louvain*, juin 1896, p. 240). — La méthode proposée par l'auteur est basée sur la différence de solubilité, dans une liqueur saturée de sel marin, des savons alcalins d'acides gras et de résines. Les savons d'acides gras sont insolubles, alors que les savons de résine se dissolvent aisément.

On saponifie 10 gr. d'huile par la soude en solution alcoolique. On dissout le savon dans l'eau chaude ; on laisse refroidir ; on ajoute un excès de chlorure de sodium en solution concentrée : on filtre à froid et on lave à l'eau salée. Dans la solution, on met les acides résiniques en liberté par addition de SO^4H^2. Ces acides se précipitent et peuvent être recueillis et pesés. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

A cause de la fête du 14 juillet, la réunion mensuelle de la Chambre syndicale du Syndicat des chimistes et essayeurs de France aura lieu exceptionnellement le vendredi 3 juillet, à l'heure et au siège ordinaires des séances.

A céder, à des conditions très avantageuses : lot de cornues en grès et en verre; creusets en terre réfractaire; flacons tubulés en verre; fourneau à moufle, à reverbère, à tubes, à bassines. — S'adresser au Laboratoire Vivien, 18, rue de Baudreuil, à Saint-Quentin (Aisne).

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

On demande un **chimiste-coloriste**, ayant bonnes références. S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Un chimiste expérimenté, bon analyste et au courant de la fabrication des vernis, demande une situation; excellentes références.

S'adresser à M. Schlumberger, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil (Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

7675. — Paris. Impr. Ed. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Analyse de l'aluminium et de ses alliages;

Par M. H. GOUTHIÈRE.

Les documents sur l'analyse de l'aluminium et de ses alliages, à notre connaissance, sont peu abondants; le chimiste est souvent embarrassé pour effectuer les dosages des différents corps alliés à ce métal. Tels sont les motifs qui nous ont porté à réunir dans cette note les diverses méthodes que nous avons eu l'occasion d'appliquer dans différents laboratoires.

Nous nous estimerons heureux, si ce petit travail peut rendre service à quelques-uns de nos collègues non spécialistes en métallurgie.

Dosage du cuivre, nickel, plomb et fer. — 5 ou 10 gr. d'aluminium en copeaux minces sont attaqués par portions dans un vase tronconique de 300 cc. environ, par une solution de soude au 1/3 en quantité suffisante. La liqueur s'échauffe; il se produit une vive effervescence, l'aluminium entre en dissolution et l'attaque est terminée au bout de vingt minutes environ (1).

La liqueur chaude, bien claire, est décantée sur un petit filtre; le dépôt noir est lavé cinq à six fois par décantation avec de l'eau bouillante ; les lavages se font très rapidement.

Cuivre, plomb. — Le résidu noir est dissous dans l'acide nitrique dilué et tiède. On évapore à consistance sirupeuse, ajoute 2 cc. d'acide azotique pur et soumet à l'électrolyse (2). On emploie comme électrode négative un creuset ou un cylindre de platine; comme électrode positive, un cylindre de même métal, ou de préférence, une toile métallique en platine. (Le courant, fourni par 3 éléments Callaud ou par 3 à 4 Leclanché, est suffisant pour ces dosages.)

On chauffe vers 50-60 degrés; le dosage est généralement terminé au bout de deux à trois heures ; le cuivre se dépose au pôle négatif à l'état métallique, le plomb à l'état de bioxyde de plomb au pôle positif. On multiplie le poids de PbO^2 trouvé par 0.8661 pour avoir le plomb.

On s'assure qu'il n'y a plus de cuivre ni de plomb en faisant passer de nouveau le courant dans la solution.

Fer. — La liqueur, séparée du cuivre et du plomb, réunie aux eaux de lavage, contient le fer et le nickel. On l'additionne d'am-

(1) Pour éviter la formation de dépôts gris qui sont difficiles à dissoudre dans la solution sodique, on ne doit pas laisser refroidir la liqueur; dès que l'attaque diminue d'intensité, on remet de la soude ou de l'aluminium.

(2) Voir « Mémoire de M. Riche sur le dosage par l'électrolyse du Cu, Pb, Ni, etc.,» 2e édition, 1885; Brewer-Post, *Traité complet d'analyse chimique*, édition française, 1884, page 262.

moniaque en excès, de façon à dissoudre le précipité vert d'oxyde de nickel formé, tandis que l'oxyde de fer reste insoluble. Il est bon, lorsque l'alliage contient beaucoup de nickel, de redissoudre ce précipité dans l'acide nitrique dilué, puis de le précipiter à nouveau par l'ammoniaque, afin d'éliminer complètement l'oxyde de nickel.

On filtre, lave à l'eau bouillante; on sèche, calcine et pèse le précipité pour avoir le fer. Si l'on a bien effectué l'attaque de l'aluminium et les lavages, le résidu ne contient pas d'alumine.

Nickel. — La liqueur ammoniacale contenant le nickel est chauffée pour enlever l'ammoniaque en excès, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, réduite à un petit volume et neutralisée par l'ammoniaque, de façon à avoir une légère réaction acide. On soumet ensuite à l'électrolyse vers 60 degrés, dans les mêmes conditions que pour le cuivre et le plomb. Le nickel se dépose au pôle négatif à l'état métallique.

Cette méthode simple et pratique, que nous avons préconisée, est employée depuis quelques années au laboratoire de l'École de pyrotechnie de Bourges. M. Thirot, ingénieur-chimiste, directeur du laboratoire de la Fonderie de canons, a eu l'amabilité de nous signaler ce procédé comme lui rendant d'excellents services.

Avant d'adopter cette méthode, nous nous sommes assuré que la liqueur alcaline résultant de l'attaque de l'aluminium par la soude ne contenait aucun des métaux précédemment cités. Des dosages faits parallèlement par ce procédé et par l'attaque de l'aluminium par l'acide chlorhydrique, nous ont donné sensiblement les mêmes résultats (1).

Aluminium. — L'aluminium, dans les laboratoires métallurgiques, au Creuzot par exemple, est généralement déterminé par différence ; on dose tous les autres corps. Son dosage direct présente en effet certaines difficultés dans la pratique industrielle ; les lavages sont très longs et difficiles; la calcination de l'alumine est délicate et demande beaucoup de précautions pour éviter les pertes par décrépitations.

Cependant, on peut y arriver, en suivant bien les prescriptions classiques ou la méthode indiquée par M. Moissan. (*Annales de chimie analytique*, 1896, page 10.)

Étain, antimoine. — 5 ou 10 gr. d'aluminium sont attaqués par l'acide chlorhydrique dilué; l'attaque terminée, on neutralise par le carbonate d'ammoniaque, de façon à avoir une liqueur légèrement acide et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

(1) Nous sommes heureux de recommander à l'attention de nos collègues l'appareil de M. Thirot pour les dosages électrolytiques, appareil que nous avons vu maintes fois à l'œuvre. — Son maniement est extrêmement facile et permet de mener de front 4, 8, 12, 24 dosages. (Voir *Catalogue* de P. Rousseau, p. 477).

Les sulfures sont recueillis, lavés à l'eau sulfhydrique et mis à digérer, pendant quelque temps, à une douce chaleur, avec du sulfhydrate d'ammoniaque dilué. On filtre, lave avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque, précipite les sulfures solubles par un léger excès d'acide chlorhydrique étendu ou, ce qui est préférable, on décompose la solution par la chaleur ; il se précipite du soufre et les sulfures dissous (Sb, Sn, As). On reconnaît immédiatement le sulfure d'antimoine à sa couleur orangée (généralement, les aluminiums n'en contiennent pas).

Les sulfures sont recueillis, le soufre est enlevé par lavage au sulfure de carbone. On sèche et calcine avec précaution ; le sulfure d'arsenic se volatilise ; il reste du bioxyde d'étain, qu'on pèse et dont on déduit l'étain.

Zinc.— La liqueur chlorhydrique, séparée des métaux précipitables par l'acide sulfhydrique est additionnée d'acétate de soude et soumise à un courant d'hydrogène sulfuré. Il se précipite du sulfure de zinc blanc, quelquefois mélangé d'un peu de soufre ; il est recueilli, lavé, calciné et pesé ; on a l'oxyde de zinc ZnO.

Arsenic. —Nous recherchons et dosons l'arsenic par l'appareil de Marsh (1). 5gr. d'aluminium sont attaqués par l'acide chlorhydrique dilué. On neutralise par le carbonate d'ammoniaque et fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Les sulfures précipitables par l'hydrogène sulfuré, bien lavés, sont dissous dans l'acide nitrique dilué. On filtre, lave, évapore avec l'acide sulfurique jusqu'à apparition de vapeurs blanches et on introduit dans l'appareil de Marsh.

Les gaz barbotent successivement dans deux tubes à essai (le deuxième tube est destiné à servir de témoin), contenant 50 à 60 cc. d'une solution de nitrate d'argent. L'hydrogène arsénié produit un précipité noir d'argent réduit, la liqueur retient l'arsenic à l'état d'acide arsénieux. On recueille le précipité noir sur un filtre, lave à l'eau chaude, incinère, dissout les cendres dans quelques gouttes d'acide nitrique, ajoute 1 cc. d'acide chlorhydrique, évapore à une douce température, dessèche complètement et pèse. Le poids de chlorure d'argent trouvé, multiplié par 0.0871, donne l'arsenic.

Silicium. — 5 gr. d'aluminium sont attaqués par l'acide chlorhydrique, plus 3 à 4 cc. d'acide nitrique ; la liqueur est évaporée à siccité, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. On porte la masse à 110-120 degrés pour rendre la silice insoluble, reprend par l'acide chlorhydrique dilué avec de l'eau chaude, laisse digérer quelque temps et ajoute de l'eau bouillante.

(1) Méthode employée au laboratoire de la Fonderie de canons pour le dosage de l'arsenic dans les cuivres.

La liqueur est décantée sur filtre ; le résidu est lavé par décantation avec de l'eau bouillante, séché et calciné au moufle ; on a la silice.

Au Creuzot, on emploie la voie sèche ; séparation du fer et du silicium au moyen d'un courant de chlore ; cette méthode nécessite un appareil spécial assez complexe (1).

Carbone total. — Pour doser le carbone, nous employons la méthode de Boussingault (*Études sur la transformation du fer en acier par la cémentation*, 1875).

2 gr. d'aluminium réduits en poudre fine sont triturés dans un mortier en porcelaine avec 30 à 36 gr. de bichlorure de mercure et un peu d'eau, de façon à avoir une pâte épaisse. (Il se forme du protochlorure de mercure ou calomel, du chlorure d'aluminium, et le carbone est mis en liberté.) La chloruration est terminée quand on ne sent plus de grains métalliques sous le pilon ; elle est rapide si l'on a pris du métal en poudre.

La masse pâteuse est mise dans une grande capsule porcelaine avec 1/2 litre d'eau environ ; on chauffe à l'ébullition quelques minutes, puis ajoute 15 cc. d'acide chlorhydrique et laisse digérer à une douce chaleur.

On filtre et lave à l'eau bouillante par décantation, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus troublée par l'ammoniaque. Le filtre est séché, introduit dans une nacelle tarée en platine ou en porcelaine ; le tout est mis dans un tube à combustion communiquant avec un générateur à hydrogène muni d'appareils purificateurs.

On fait passer le courant d'hydrogène pur et l'on chauffe graduellement jusqu'au rouge ; le calomel est volatilisé ; il reste dans la nacelle le carbone mélangé à la silice et quelques impuretés. On laisse refroidir dans l'hydrogène et pèse. Le carbone est ensuite brûlé dans un courant d'oxygène, ou plus simplement, au moufle au rouge ; le résidu est chauffé de nouveau dans un courant d'hydrogène avant d'être pesé ; par différence, on a le carbone total.

La méthode de Creak et Ulgreen (2), qui est employée pour le dosage du carbone dans les aciers, fers, etc., convient également à l'aluminium.

Le métal est attaqué par le chlorure double de cuivre et d'ammonium ; l'aluminium se dissout ; il se dépose du cuivre métallique, qu'on élimine par l'acide chlorhydrique, et il reste le carbone.

(1) Voir « Dosage du silicium dans les produits sidérurgiques, » M. A. Mignot (*Revue de chimie analytique appliquée*, 1895, page 256).

(2) Post : *Traité complet d'analyse chimique*, p. 210, et Wlasto : *Traité pratique de chimie métallurgique*, traduit par Jüttner, page 113.

RÉSULTATS D'ANALYSES D'ÉCHANTILLONS D'ALUMINIUM

Désignations	Aluminium pour 100	Plomb	Étain	Fer	Cuivre	Zinc	Antimoine	Silicium	Soufre	Nickel	Carbone total	Arsenic	Densité
C	95.39	2.27	néant	0.364	0.300	néant	néant	»	»	néant	»	»	»
F	96.60	0.26	id.	0.451	1.52	id.	id.	»	»	id.	»	»	»
S	97.89	0.197	id.	0.533	0.71	id.	id.	»	»	id.	»	0.00174	»
Société de Froges . .	99.25	traces	id.	0.392	néant	id.	id.	0.213	néant	id.	0.050	»	»
A	95.68	0.207	2.85	0.903	id.	id.	id.	0.322	id.	id.	0.040	néant	»
M	95.00	traces	néant	2.59	0.360	id.	id.	1.90	»	id.	0.130	0.00113	»
B	»	id.	id.	1.47	4.900	id.	id.	»	»	1.325	»	»	2.819
E	»	id.	id.	1.05	5.425	id.	id.	»	»	1.850	»	»	2.851
G	»	id.	id.	1.47	0.215	id.	id.	»	néant	néant	»	»	»
N	99.16	id.	traces	0.630	néant	id.	id.	»	id.	id.	»	»	2.690

Ce carbone, bien lavé, est brûlé dans un appareil spécial par un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique ; l'acide carbonique produit est absorbé dans des tubes à potasse tarés.

Soufre. — Le soufre est dosé par le procédé Rollet (1). 2 gr. d'aluminium en poudre fine sont mis dans une nacelle en platine ; le tout est disposé dans un tube porcelaine pouvant être porté au rouge par une forte grille à gaz.

On fait passer un courant d'hydrogène et d'acide carbonique mélangés dans les proportions de 1/3 d'acide carbonique pour 2/3 d'hydrogène, et on chauffe graduellement jusqu'au rouge. Le soufre de l'aluminium est entraîné à l'état d'acide sulfhydrique ; le courant gazeux vient barboter dans une solution acide de nitrate d'argent. Il se précipite du sulfure d'argent, qu'on recueille, lave et calcine. On a l'argent correspondant au sulfure ; il est multiplié par 0.1481 pour avoir le soufre.

Pour avoir rapidement une idée assez exacte de la quantité de soufre contenue dans l'aluminium, on peut employer la méthode colorimétrique d'Eggertz, reposant sur la coloration que prend une lame d'argent par l'hydrogène sulfuré. (Voir *Traité complet d'analyse chimique*, par Post, 1884, page 222.)

Comme complément à ces diverses méthodes de dosage, nous donnons, ci-contre, un tableau contenant les résultats d'analyses de différents échantillons d'aluminium.

Procédé rapide pour la préparation du papier-pôle (2) :

Par M. J. WOLFF.

Faire dissoudre, d'une part, de 1 à 2 gr. de phtaléine du phénol dans 10 cc. d'alcool à 90° ; verser la dissolution dans un verre à pied et ajouter environ 100 cc. d'eau distillée. On obtient ainsi une émulsion laiteuse de phtaléine.

D'autre part, faire dissoudre 20 gr. de sulfate de soude dans 100 cc. environ d'eau distillée.

Verser le premier liquide dans une cuvette photographique ; y passer successivement, de façon à les bien imprégner, plusieurs feuilles d'un papier légèrement poreux. Faire égoutter ces feuilles de façon à les débarrasser de l'excès du liquide et les plonger, encore humides, dans la solution de sulfate placée dans une autre cuvette.

Après avoir fait tremper les feuilles un instant, on les fait

(1) Voir « Dosage du soufre dans les produits de métallurgie du fer, » par M. A. Rollet, ingénieur au Creuzot. — « Dosage du soufre dans les fers, fontes et aciers », par M. A. Mignot (*Revue de chimie analytique appliquée*, page 273, 1895).

(2) On nomme ainsi du papier imprégné d'une substance sensible à l'action du courant électrique et permettant de distinguer instantanément, dans un circuit ouvert, le pôle négatif du pôle positif.

égoutter et on les sèche à une douce chaleur. Quand le papier est sec, on le découpe en petits carrés, dont on fait un carnet pour l'usage.

Les feuilles ainsi préparées sont d'une sensibilité extrême à l'action du courant. Il suffit, au moment d'en faire usage, de les mouiller légèrement.

Pour reconnaître le sens du courant, on appuie sur le papier humide les extrémités des deux fils de cuivre de manière à laisser entre eux un intervalle de 1/2 à 1 cm.

L'un des fils produira instantanément, sur le papier, une tache ou une raie rouge intense, due à l'action de la soude mise en liberté et se rendant au pôle négatif, sur la phtaléine.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage polarimétrique du lactose dans le lait de femme. — M. P. THIBAULT (*Journ. de Pharm.*, 1er juillet 1896, p. 5). — Le dosage polarimétrique du lactose contenu dans le lait de vache ne présente pas de difficultés. Il suffit de précipiter 20 cc. de lait par 20 cc. d'une solution de sous-acétate de plomb (100 cc. sous-acétate de plomb dilués à un litre et additionnés de quelques gouttes d'acide acétique, jusqu'à disparition du trouble), de filtrer et d'examiner au saccharimètre. On admet qu'une division saccharimétrique correspond à 2 gr. 078 de lactose hydraté par litre, soit 4 gr. 15 par litre, le lait ayant été dédoublé.

Quand on opère de la manière précédente avec du lait de femme, la coagulation se produit mal et il est impossible d'obtenir un liquide limpide. Pour obvier à cet inconvénient, Esbach a conseillé l'emploi de l'acétate mercurique. 100 gr. de lait sont agités, dans un flacon bouché, avec 5 gr. d'oxyde mercurique, et additionnés de 0 gr. 5 d'acide acétique cristallisable. Avec le lait de femme, il faut attendre vingt-quatre heures, et le sérum est encore opalescent.

M. Denigès a proposé le métaphosphate de soude, qui donne de bien meilleurs résultats que l'acétate mercurique. On met dans un matras jaugé de 100 cc. : 10 cc. de lait, 2 cc. 5 d'une solution de métaphosphate de soude à 5 pour 100, 60 à 70 cc. d'eau; on agite. On ajoute alors, pour le lait de femme, 0 gr. 5 de HCl; on complète à 100 cc. avec de l'eau; on agite et on filtre. Les premières parties du filtratum sont louches; cependant la clarification se fait assez vite et, malgré une légère opalescence, on peut mesurer la déviation avec précision au tube de 50 centimètres.

L'auteur emploie avec plus d'avantage la méthode suivante, basée sur l'emploi d'une solution acétique d'acide picrique, analogue à celle que l'on emploie pour le dosage volumétrique de l'albumine dans l'urine.

Pour préparer le réactif, on dissout à chaud 10 gr. d'acide picrique pur dans 950 cc. d'eau. Quand la solution est refroidie, on ajoute 25 cc. d'acide acétique cristallisable et on complète le volume à un litre.

Pour doser le lactose dans le lait, on mélange 20 cc. de lait avec 20 cc. de réactif picrique; on agite ; on filtre et on polarise dans le tube de 20 centimètres. Le sérum ainsi obtenu est parfaitement limpide, coloré en jaune, exempt de toute matière albuminoïde, car il ne se trouble pas quand on le traite par les liqueurs de Millon et de Tanret. Le pouvoir rotatoire du lactose n'est pas modifié par le réactif, dont la coloration jaune ne gêne d'ailleurs en rien les observations polarimétriques.

L'auteur discute ensuite la valeur du coefficient 4.15 admis pour le calcul de la quantité de glucose. Ce coefficient a été calculé en adoptant le nombre de 52° pour le pouvoir rotatoire du lactose hydraté, et en admettant que le volume du sérum est égal au volume du lait, ou, en d'autres termes, en négligeant le volume du coagulum. Or, d'une part, le nombre 52 est trop faible, et, d'autre part, le volume du coagulum n'est pas négligeable. Ces deux erreurs s'ajoutent et produisent un écart qui peut s'élever à 3 ou 4 gr. par litre.

Suivant les recherches de Tanret, le pouvoir rotatoire du lactose hydraté, à la température de 15 degrés, est compris entre 53° et 53°2. En prenant le chiffre de 53°, on trouve qu'une division saccharimétrique correspond à 4 gr. 09 de lactose pour le lait étendu de son volume d'eau.

Pour apprécier l'influence du volume du coagulum, l'auteur a opéré par polarimétrie, en préparant deux sérums obtenus avec le même lait, mais avec deux dilutions différentes.

Il a trouvé que, pour le lait de femme, on corrigeait l'influence du volume du coagulum, en multipliant le facteur 4.09 par le coefficient 0.95; par conséquent $4.09 \times 0.95 = 3$ gr. 88.

En résumé, l'emploi d'une solution acétique d'acide picrique permet de coaguler rapidement le lait de femme et d'obtenir un sérum limpide qui se prête bien aux observations polarimétriques dans un tube de 20 centimètres.

Pour obtenir la quantité de lactose contenue dans un litre de lait de femme, il suffit de multiplier par 3 gr. 88 le nombre de degrés saccharimétriques obtenus, en opérant comme il a été indiqué. X. R.

Sur la réaction de Schiff. — M. P. CAZENEUVE. — (*Bull. Soc. chim.*, 5 juin 1896, p. 763). — On sait que la réaction de Schiff consiste à faire agir la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux sur les aldéhydes. On obtient ainsi une coloration violette, différente comme teinte de la fuchsine primitive, et qui sert à caractériser les aldéhydes.

Si, au lieu de fuchsine ordinaire, on emploie la fuchsine S ou fuchsine acide du commerce (rosaniline sulfoconjuguée), on n'obtient rien, c'est-à-dire que la solution décolorée par l'acide sulfureux ne vire pas au violet par addition d'alcool contenant de l'aldéhyde.

M. Cazeneuve a cru intéressant de signaler cette distinction entre la fuchsine ordinaire et la fuchsine acide, plusieurs auteurs ayant indiqué que les deux fuchsines se comportaient d'une façon identique à l'égard des réactifs. X. R.

Réaction nouvelle de l'asparagine. — M. L. MOULIN (*Journ. de Pharmacie*, 1er juin 1896, p. 543). — L'auteur a constaté que l'asparagine donnait la même réaction que la saccharine, lorsqu'on fait agir sur elle l'acide sulfurique et la résorcine.

Si, à un cristal d'asparagine (purifié par plusieurs cristallisations successives), on ajoute de l'acide sulfurique, puis un peu de résorcine, et que l'on chauffe, la liqueur prend une coloration jaune verdâtre. Si l'on dilue alors avec de l'eau et qu'on sature à l'aide d'ammoniaque ou de soude, il se produit une fluorescence qui se rapproche, à la sensibilité près, de la fluorescence de la résorcine (1). X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage iodométrique de l'acide sélénieux et de l'acide sélénique. — MM. F. GOOCH et W. PEIRCE (*Zeitsch. für. anorg. chem.*, 1896, p. 249). — Lorsque l'on chauffe une solution d'acide arsenique avec de l'iodure de potassium et SO^4H^2, l'acide arsenique est réduit en acide arsénieux et de l'iode est mis en liberté. En employant un excès d'acide arsenique, tout l'iode devient libre, et on peut déterminer cette quantité devenue libre en titrant la liqueur rendue alcaline par une solution normale d'iode, qui oxyde l'acide arsénieux. La quantité d'iode em-

(1) Lors de la communication de cette note à la Société de pharmacie de Paris, dans sa séance du 6 mai 1896, M. Béhal a fait observer que l'acide succinique, dans les mêmes conditions, donne également de la fluorescéine. A cause des relations chimiques qui existent entre l'acide succinique et l'asparagine, il était facile de supposer que cette dernière produirait la même réaction.

*

ployée correspond exactement à l'iode mis en liberté dans la première réaction.

Mais si une matière plus facilement réductible que l'acide arsenique, l'acide sélénieux, par exemple, se trouve en présence, elle prend part à la réaction et il se forme d'autant moins d'acide arsénieux ; par conséquent, il faut employer moins de liqueur normale d'iode que dans le premier cas.

Voici comment opèrent les auteurs :

On prend une quantité exactement dosée d'iodure de potassium que l'on dissout et dont le pouvoir réducteur envers l'acide arsenique est connu, dans les conditions de l'expérience. On ajoute une solution d'environ 2 gr. d'arséniate acide de potasse, 20 cc. de SO^4H^2 dilué de moitié, et enfin la prise d'essai d'acide sélénieux. On porte à l'ébullition jusqu'à réduction au tiers. La solution est alcalinisée par la potasse, additionnée d'une solution concentrée de bicarbonate de potasse, puis d'eau amidonnée et titrée avec une solution normale d'iode. La différence entre l'iode employé et l'iode auquel correspond la quantité d'iodure de potassium avec laquelle on a opéré donne l'iode éliminé par l'acide sélénieux.

Les auteurs ont traduit, par une table, les résultats de leurs expériences. On peut appliquer cette méthode au dosage de l'acide sélénique, en réduisant préalablement celui-ci en acide sélénieux par ébullition avec du bromure de potassium et de l'acide sulfurique. C. F.

Dosage de l'acide phosphorique et de l'acide arsenique par titration. — M. A. CRISTENSEN (*Nordisk Pharm. Tidskrift*, 1896, p. 77). — La méthode ci-dessous permet de titrer très exactement l'acide phosphorique par l'emploi d'une liqueur N/10. C'est, en somme, *la méthode iodométrique*, mais, au lieu d'iodate de potasse, l'auteur emploie le bromate de potasse, ce qui fournit des résultats plus exacts. Néanmoins, l'opération est beaucoup plus longue que par l'iodate. Elle nécessite une demi-heure si on opère à 40-50 degrés sur le bain-marie. A la température ordinaire, elle demande vingt-quatre heures. La réaction est la suivante :

$$KBrO^3 + 6KI + 6(PhO^4H^3) = 6(PhO^4KH^2 + 6I + KBr + 3H^2O.$$

On doit toujours opérer avec un volume de solution égal à 100-120 cc. Plus concentrée, on a des résultats trop forts ; plus étendue, des résultats trop faibles.

En ce qui concerne le dosage de l'acide arsenique, la précipitation par la mixture magnésienne donne de bons résultats, surtout si l'on fait usage de la table de correction de Puller pour

la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien en liqueur ammoniacale, mais la titration est de beaucoup préférable, car la calcination du sel ammoniaco-magnésien est délicate. C. F.

Méthode volumétrique générale pour le dosage des métaux précipitables par les alcalis caustiques fixes ou les carbonates alcalins. — M. QUOSS (*Zeitsch. für analyt. Chem.*, 1896, p. 143). — Lorsque l'on a une solution saline d'un métal précipitable par les alcalis caustiques fixes ou les carbonates alcalins, on peut en doser le métal par titration, en employant le méthylorange ou la phtaléine comme indicateurs. Les sels se comportent de diverses façons à l'égard du méthylorange. Les uns, et c'est le cas le plus général, colorent l'indicateur en jaune, en solution neutre; les autres, notamment les aluns, le colorent en orangé dans les mêmes conditions.

Pendant la titration, on doit chauffer la solution si l'on emploie le méthylorange.

Le cuivre et le zinc sont dosés de la manière suivante :

A la solution de sulfate de cuivre, on ajoute de la phtaléine, puis de la liqueur titrée de potasse, jusqu'à ce que la coloration passe au violet foncé, et l'on porte à l'ébullition. On continue alors d'ajouter de la liqueur titrée pendant l'ébullition jusqu'à forte coloration rouge. Par une retitration, au moyen d'une liqueur acide, on connait alors exactement la quantité d'alcali employé à la précipitation de l'oxyde de cuivre.

Pour le dosage du zinc, on opère de même, en remplaçant la liqueur de potasse par celle de baryte (le sel est en solution chlorhydrique bien entendu).

Quand on précipite le métal à l'état de carbonate, la solution est préalablement additionnée de phtaléine. On y verse un excès de réactif titré ; on porte à l'ébullition et, après refroidissement et dépôt du précipité, on titre l'excès de carbonate par une liqueur acide, en s'arrêtant à la décoloration, point qui correspond à la formation de bicarbonate. Le *double* de la quantité d'acide employé doit être soustrait de la quantité totale de carbonate.

Par cette méthode, on peut apprécier la dureté des eaux. L'auteur l'a également appliquée au dosage du tannin : la solution de tannin est tout d'abord précipitée par une solution titrée d'acétate de cuivre, le filtrat est repris par SO^4H^2 et un peu d'AzO^3H, évaporé à sec, repris par l'eau et le cuivre restant dosé comme ci-dessus. Une autre portion de la solution d'acide tannique est traitée par de la peau animale en poudre, filtrée, puis précipitée

par l'acétate de cuivre et titrée comme ci-dessus. De la différence, on calcule la quantité d'acide tannique.

La titration est également très exacte avec des liqueurs très colorées, telles que la décoction d'écorce de chêne.

Les dosages de sucre que l'auteur a effectués par son procédé, d'une part avec la liqueur de Fehling, d'autre part avec la liqueur d'argent ammoniacale, ne sont pas pratiques, les autres méthodes étant plus rapides. C. F.

Dosage et séparation du cuivre.— MM. F. MAWROW et MUTHMANN (*Zeits. für anorg. Chem.*, 1896, page 268.) — Lorsque l'on mélange de l'acide hypophosphoreux avec une solution d'un sel de cuivre, on obtient, à la température de 60 degrés, un précipité rouge-jaune d'hydrure de cuivre. Ce fait est utilisé par les auteurs comme moyen de dosage, et pour séparer le cuivre du cadmium et du zinc. La méthode est utilisable dans les solutions d'acétate, de sulfate et de nitrate de cuivre. Elle ne l'est pas en solution chlorhydrique; aussi, dans ce cas, faut-il chasser cet acide au moyen de SO^4H^2, par évaporation.

On opère de la façon suivante : La liqueur cuivrique est amenée par dilution à contenir environ 0 gr. 100 de cuivre dans 100 à 200 cc. On en prend 100 cc.; on y ajoute quelques centimètres cubes de solution d'acide hypophosphoreux et on chauffe au bain-marie, jusqu'à cessation de précipité, ensuite à feu nu, à l'ébullition, pour transformer en cuivre l'hydrure de cuivre, tant qu'il se dégage de l'hydrogène. Le cuivre se rassemble en flocons de couleur foncée. On filtre; on lave à l'eau chaude et on pèse comme cuivre. Dans la liqueur filtrée, on a le zinc et le cadmium.

Les résultats qu'ont obtenus les auteurs sont très exacts.

C. F.

Analyse et dosage du cuivre par la méthode à l'iode. — M. Albert H. LOW (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 458). — 1° *Essai du cuivre. Mode opératoire.* — On prépare une solution d'hyposulfite de sodium contenant environ 19 gr. par litre. On titre comme il suit : on pèse 0 gr. 200 de cuivre pur en tournure que l'on met dans un vase de 250 cc. On ajoute 5 cc. d'un mélange à volumes égaux de AzO^3H (D = 1.42) et d'eau et on fait bouillir jusqu'à *disparition complète* des vapeurs rutilantes. A ce moment, on ajoute 6 à 7 gr. d'acétate de zinc cristallisé, grossièrement pesés et environ 15 cc. d'eau. On chauffe un moment à l'ébullition, puis on refroidit et on dilue à un volume d'environ

50 cc. On ajoute 3 gr. d'iodure de potassium et on agite pour faciliter la dissolution. De l'iodure cuivreux se précipite et de l'iode est mis en liberté, suivant la réaction suivante :

$$2\,Cu\,(C^2H^3O^2)^2 + 4\,KI = Cu^2I^2 + 4\,KC^2H^3O^2 + 2\,I.$$

L'iode libre colore le mélange en brun. On titre de suite avec la solution d'hyposulfite, jusqu'à presque complète disparition de la couleur brune, et, à ce moment, on ajoute un peu d'empois d'amidon. On continue le titrage à la manière ordinaire.

2° *Traitement des minerais. Mode opératoire.* — On pèse 0 gr. 500 de minerai, qu'on introduit dans un vase de 250 cc. avec 5 ou 6 cc. d'AzO^3H, et on fait bouillir doucement, presque jusqu'à siccité. On ajoute alors 5 cc. d'HCl et on fait encore bouillir. Aussitôt que tout s'est dissous, on additionne de 5 cc. de SO^4H^2 concentré et on chauffe jusqu'à expulsion totale des acides volatils. On laisse refroidir et on ajoute 20 cc. d'eau, et on chauffe le mélange à l'ébullition pour dissoudre les sulfates anhydres formés. On filtre pour éliminer le sulfate de plomb; on lave, de manière à avoir un volume d'environ 50 à 60 cc.

On met dans le vase conique où se trouve le liquide filtré deux morceaux d'aluminium en feuille, dont on courbe à angle droit les quatre coins, alternativement de haut en bas, de façon à les empêcher de se coller ensemble ou même après le vase, et à faciliter ainsi les lavages ultérieurs. On ajoute 5 cc. de SO^4H^2 concentré, on couvre le vase et on fait bouillir fortement pendant sept minutes environ. A moins que le volume de solution ne soit excessif, ce temps d'ébullition est absolument suffisant. Ordinairement l'aluminium est absolument net, sans trace de cuivre précipité. Dans le cas contraire, une légère ébullition ultérieure suffit à le détacher. On fait alors passer le liquide dans le premier vase en lavant à l'eau chaude, entraînant le plus possible de cuivre et laissant l'aluminium. On laisse reposer et on décante le liquide en entraînant le moins possible de cuivre sur un petit filtre. On lave deux ou trois fois, par décantation, avec de l'eau chaude.

L'aluminium restant dans le vase conique est additionné de 5 cc. d'un mélange à volumes égaux d'AzO^3H ($D = 1.42$) et d'eau et on chauffe doucement, sans atteindre l'ébullition, de façon à attaquer le moins possible l'aluminium. Lorsque le peu de cuivre restant est dissous, on verse la solution chaude sur le petit filtre, dissolvant ainsi les petites particules entraînées, et on reçoit le liquide dans le vase contenant la partie principale du cuivre. On chauffe alors le cuivre, et, lorsque tout est dissous, on ajoute 0 gr. 5 de chlorate de potasse, et on fait bouillir un instant. L'arsenic est ainsi transformé complètement en acide arsenique. On lave ensuite au-dessus du vase conique contenant le cuivre en dissolu-

tion, le filtre et le vase contenant l'aluminium avec de l'eau bouillante en aussi petite quantité que possible. On fait bouillir, pour chasser les vapeurs rutilantes. Tout le cuivre se trouve alors à l'état de nitrate. On ajoute de l'acétate de zinc et on procède au titrage à l'hyposulfite comme précédemment. Il est bon de ne pas employer moins de 3 gr. d'iodure de potassium. La présence de l'argent ne fausse pas le dosage. Le plomb et le bismuth gênent un peu pour la réaction finale en présence de l'amidon, mais le premier de ces métaux doit être éliminé presque entièrement au début du traitement. P. T.

Sulfure de platine colloïdal. — MM. U. ANTONY ET A. LUCCHESI (*Gazz. Chim. ital.*, 1896, p. 211). — Dans une solution moyennement concentrée de chloroplatinate, l'hydrogène sulfuré donne, à la température de 90 degrés, un précipité complet de sulfure de platine (PtS^2) ; mais, à la température ambiante ordinaire (15 à 18 degrés), la séparation du platine est incomplète. Le précipité formé est de composition variable, et l'on obtient en même temps du sulfure de platine à l'état colloïdal.

Dans une solution diluée (5 pour 1,000), tout le sulfure formé à la température ordinaire est à l'état colloïdal. A. D.

Dosage densimétrique du sucre. — M. LOHMSTEIN (*Apoth. Ztg.*, 1896, p. 95). — Il y a plus de trente ans que Roberts a proposé de doser le sucre dans l'urine en se basant sur la différence de densité du liquide avant et après fermentation. Depuis, il a été démontré que cette différence est bien, en fait, proportionnelle à la quantité de sucre, mais que, pour obtenir une exactitude à 0.1 pour 100 près (en sucre de raisin), il est nécessaire de prendre les densités à la quatrième décimale inclusivement. Les aréomètres qui donnent la quatrième décimale sont difficiles à trouver ; de plus, il faut en avoir un jeu de 5 au moins, car la tige ne doit pas être trop longue ; enfin, l'action de la capillarité est telle sur ces instruments, d'après l'auteur, que l'exactitude indispensable fait totalement défaut.

Le densimètre à sirop de l'auteur, décrit dans le *Pflüger's Arch.*, 1895, 59, 879, remédie à cette difficulté, car il permet, avec une quantité de liquide relativement faible : 50 cc., d'obtenir le poids spécifique jusqu'à la quatrième décimale, et à l'abri des actions capillaires.

La méthode employée jusqu'à présent, fermentation complète, puis filtration de l'urine, nécessite non seulement un temps assez long, mais encore est peu exacte, puisque la levure contient une

partie soluble, qui vient augmenter le poids spécifique. Aussi, l'auteur propose le procédé suivant :

On mélange 60 cc. d'urine avec 3 à 6 cc. de levure. On agite bien pour mettre la levure uniformément en suspension, puis on prend la densité. Le mélange est placé dans un récipient bourré de ouate chauffé à 30-40 degrés au bain-marie jusqu'à commencement de fermentation. A ce moment, on met le tout dans un endroit à l'abri du refroidissement. Quand la fermentation a pris fin, ce qui demande environ six heures et se manifeste par le dépôt d'un sédiment épais, on prend une seconde fois la densité, après avoir convenablement agité pour obtenir une homogénéité aussi complète que possible. Des chiffres obtenus, lorsque la température est la même dans les deux essais, on calcule la teneur en sucre, d'après les formules :

$$P^1 = (S^1 - S^2) f;$$

$$p = \frac{V^2}{V^1} P^1 = \frac{V^2}{V^1} (S^1 - S^2) f.$$

S^1 et S^2 = les poids spécifiques obtenus.
V^1 = volume primitif de l'urine.
V^2 = volume après addition de levure.
P^1 = le pour 100 des matières en suspension.
p = le pour 100 de l'urine en sucre de raisin.

f n'est pas une constante, mais dépend du poids spécifique de sucre, de la teneur pour 100 en sucre et de la température. La valeur moyenne est 234. Les variations qu'elle subit sont si faibles que, dans la presque totalité des cas, ce chiffre est admissible.

Lorsque les densités ont été prises à des températures différentes, il faut ajouter à $(S^1 - S^2)$ $0.0002\,(t^1 - t^2)$ ou $0.0003\,(t^1 - t^2)$, suivant que t^2 se trouve entre 15 et 20 degrés ou entre 20 et 25 degrés.

L'exactitude de cette méthode a été démontrée par un grand nombre d'essais. C. F.

Indice d'iode du beurre de cacao. — M. H. BECKURTS (*Apoth. Ztg.*, 1896, p. 367). — L'auteur a examiné deux sortes de fèves de cacao, vendues en Allemagne : le cacao Gutzko et le cacao Maracas. Il a trouvé pour l'indice d'iode du beurre qu'il en a extrait les chiffres suivants :

	CACAO GUTZKO	CACAO MARACAS
I	36.4	34.1
II	36.5	34.5
III	35.4	33.55
IV	35.9	33.8

L'indice de saponification était pour le premier 196 et pour le second 198. C. F.

Recherche de l'aconitine (*Revue pharm. des Flandres*, mai 1896, p. 141, d'après *Pharm. Journ. and Trans.*, 1896, p. 122). — Quand on ajoute à une solution d'aconitine un léger excès de solution de permanganate de potasse, on obtient un précipité cristallin, violacé, difficilement soluble.

Une solution contenant 0.05 pour 100 d'aconitine précipite directement par le permanganate. Une goutte de la solution à 0.05 pour 100 produit, avec une solution décinormale de permanganate, un précipité parfaitement appréciable ; on décèle donc ainsi la présence de 0.000025 gr. d'aconitine.

Les solutions de cocaïne, d'hydrastinine et de papavérine, traitées de la même manière, produisent également un précipité, mais qui se distingue facilement de celui que produit l'aconitine. X. R.

Détermination du lactose dans le lait, par double dilution et double polarisation. — MM. H. W. WILEY et E. EWELL (*Jour. of. Amer. Chem. Soc.*, XVIII, p. 428). — Pour l'échelle de l'instrument employé, le nouveau polarimètre à pénombre, à triple champ, de Schmidt et Haensch, donnant des lectures à moins de 0.05 pour 100, 32 gr. 91 de lactose pure, dans 100 cc., offrent une déviation de 100°.

Ce nombre est déduit des données suivantes : Une solution de saccharose contenant 25 gr. dans 100 cc. donne $[\alpha]_D^{20°} = 66°.37$.

Une solution de lactose contenant 33 gr. dans 100 cc. donne $[\alpha]_D^{20°} = 52°.53$.

D'où 66°.37 : 52°.53 : : x : 26.048, d'où $x = 32.91$; 26 gr. 048 étant le poids normal de saccharose pour l'instrument employé.

Mode opératoire. — La température du laboratoire doit être d'environ 20 degrés, le pouvoir rotatoire du lactose diminuant avec l'élévation de température. On pèse 65 gr. 82 de lait dans un vase jaugé de 100 cc.; on clarifie avec une solution de nitrate de mercure et on complète à 100 cc. On agite et on filtre. On remplit avec le filtrat, parfaitement limpide, un tube saccharimétrique de 400 mm. et on polarise.

Une seconde polarisation est faite sur une même quantité de lait, placée dans un vase jaugé de 200 cc. et soumise au même traitement.

Les lectures polarimétriques obtenues servent à calculer les volumes exacts du liquide et du précipité contenus dans le vase jaugé, ainsi que la quantité exacte de lactose, en employant la règle ci-dessous, ou avec une suffisante exactitude par la formule de Scheibler.

Règle. — La quantité exacte de lactose, déterminée par double

dilution, est obtenue en divisant le produit des deux lectures faites par leur différence.

Cette règle est obtenue par le simple calcul suivant :

Soit x le volume du précipité et y la lecture corrigée et exacte.

Soit a la lecture obtenue par dilution dans 100 cc.

Soit b — — — — 200 cc.

Nous avons alors :

$$\frac{200 - x}{100 - x} = \frac{a}{b}$$

$$200\, b - b\, x = 100\, a - a\, x$$

$$\text{d'où } x = 100\, \frac{(a - 2\, b)}{a - b}.$$

De même :

$$\frac{100 - x}{100} = \frac{y}{a}.$$ Remplaçons x par sa valeur, nous avons

$$\frac{100 - 100\, \frac{(a - 2\, b)}{a - b}}{100} = \frac{y}{a}$$

$$\text{d'où } y = \frac{a^2 - a\, b - a^2 + 2\, a\, b}{a - b} = \frac{a\, b}{a - b}.$$

Le nitrate acide de mercure est préparé comme il suit :

On dissout du mercure dans le double de son poids d'AzO^3H, $D = 1.42$, et on ajoute à la solution 5 volumes d'eau. Une solution plus concentrée colore les matières protéiques précipitées légèrement en jaune. On emploie 10 cc. de ce réactif. P. T.

Réactions de l'huile de lentisque. — MM. DE NÉGRI ET FABRIS (*Giornale di farmacia de Trieste*, 1896, p. 104). — On extrait, au moyen de la ligroïne, des fruits du *Pistacia lentiscus*, une huile un peu trouble, de couleur vert jaunâtre, à odeur de térébenthine. Elle devient limpide à 45 degrés et se trouble de nouveau vers 25-30 degrés. Elle s'épaissit à 0 degré. Elle est presque insoluble dans l'alcool absolu froid, qu'elle colore en jaune ; soluble dans l'alcool bouillant, elle s'en sépare par refroidissement. Elle se dissout à peine dans l'acide acétique cristallisable froid, mais le colore en vert ; à l'ébullition, un volume d'acide donne une dissolution qui devient trouble à 80 degrés. L'éther ordinaire et l'éther de pétrole la dissolvent en partie, en laissant un résidu floconneux verdâtre.

L'huile, séparée par l'éther de la partie insoluble, présente les caractères suivants :

Densité : 0.9253 à + 15 degrés. — *Point de fusion des acides gras :* 32 à 35 degrés. — *Point de solidification des acides gras :*

27 à 30 degrés. — *Acidité en acide oléique :* 16.8 pour 100. — *Indice d'iode :* 92.0. — *Indice de saponification des acides gras :* 179.0. — *Non saponifiable :* 19. pour 100.

Réaction d'Heydenreich : rouge orangé, passant au brun.

— Hauchecorne : vert à froid, rouge brun à chaud.

— Brullé : orangé brun, réaction assez vive.

— Becchi : pas de coloration.

— Schneider : pas de coloration.

— Villavecchia (furfurol et H Cl) : le liquide acide se colore en rose après quelques minutes, l'huile se colore en vert.

A. D.

Détermination de la paraffine dans les naphtes. — M. K. V. KARITSCHKOFF (*Procès-verbal de la séance de la Société chimique russe du* 2 *mai* 1896, n° 5, p. 74). — Ce travail avait pour but de vérifier l'exactitude de la méthode d'Engler et Zalozetsky, qui consiste à traiter les huiles de naphte par un mélange à volumes égaux d'alcool amylique et éthylique, laissant à l'état insoluble les hydrocarbures solides et dissolvant ceux qui sont liquides. L'auteur fit des essais de dissolution, qui portèrent sur les différents produits de distillation des naphtes russes et se firent à 0° et à 17°C., avec un mélange à volumes égaux d'alcool amylique et d'alcool ordinaire à 75°, dans un appareil particulier créé par M. Licenko, pour l'étude de l'action de SO^4H^2 sur les pétroles. Les résultats obtenus montrent que les huiles lourdes pour machines, de densité 0.906 à 0.9124, et les autres distillats de même nature ne se dissolvent dans le mélange d'Engler et Zalozetsky que dans les proportions de 1.1 à 1.27 pour 100 à 0° et 1.6 à 1.9 pour 100 à 17° C. De ces chiffres, on déduit immédiatement que la proportion de 20 volumes de mélange pour 1 volume d'huile de naphte indiquée pour ce genre d'essais par Engler et Zaloztsky est insuffisante, puisqu'il faut au moins 60 volumes pour solubiliser 1 volume de ces huiles. Pour d'autres huiles de naphte, l'auteur trouve, comme solubilité, environ 3 pour 100, ce qui exigerait donc un minimum de 33 pour 100 du mélange pour le traitement.

Il s'ensuit que cette méthode n'a rien de général et doit être modifiée pour chaque cas particulier, en tant que quantité de mélange alcoolique à employer.

En présence d'hydrocarbures du genre vaseline, la détermination de la paraffine devient très difficile et nécessite l'emploi de grandes quantités de liquide alcoolique et des traitements répétés.

M. D. P. Konovaloff fait remarquer que, dans le cours d'essais sur les huiles de naphte à graisser, dans lesquelles on avait introduit de la paraffine, il était arrivé à conclure au peu de pré-

cision de la méthode Engler et Zalozetsky, dans quelques cas, du moins. De meilleurs résultats furent obtenus avec la paraldéhyde. F. S.

Albumine et albumose-peptone dans les urines. — M. A. LAMBOTTE (*Jour. de pharm. d'Anvers*, juin 1896, p. 197.) — Dans le cas où une urine renferme à la fois de l'albumine et de la peptone, l'auteur opère de la manière suivante pour caractériser ces deux substances :

L'urine claire est d'abord débarrassée de l'albumine à la manière ordinaire, c'est-à-dire par la chaleur, après acétification par l'acide acétique.

La liqueur filtrée est traitée par le réactif picrocitrique. S'il n'y a pas de précipité, il y a absence de peptone. S'il y a un précipité, on alcalinise légèrement la totalité de l'urine privée de son albumine par l'addition d'une petite quantité de soude, qui précipite les phosphates, et on filtre.

Une portion de la liqueur filtrée est traitée par moitié de son volume de réactif picrocitrique et divisée en trois parties. La première est portée à l'ébullition, la deuxième additionnée d'un peu de AzO^3H, et la troisième sert de type de comparaison.

Si le précipité est dû aux peptones, il s'est redissous dans les deux premières liqueurs et, par refroidissement, les peptones se reprécipitent dans le premier tube.

La quinine, prise à la dose de 0.5 à 1 gr. par jour peut être une cause d'erreur, car le réactif picrocitrique donne un précipité qui se redissout par la chaleur et par AzO^3H.

Pour s'assurer que la réaction n'est pas due à ce médicament, on fait, sur une seconde partie de la liqueur débarrassée de l'albumine et des phosphates, la réaction du biuret. X. R.

BIBLIOGRAPHIE

Étude générale sur le lait; de sa conservation et de sa stérilisation, par M. L. LINGRAND. — Communication faite à la Société de l'hygiène de l'enfance (*Bulletin* de mars et avril 1896).

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Deuxième Congrès international de ohimie appliquée et Exposition de produits chimiques et agricoles. — Nos lecteurs se souviennent que le premier Congrès international de chimie appliquée a eu lieu à Bruxelles en 1894 et que, à cette époque, il a été décidé que le deuxième Congrès serait tenu à Paris en 1896. Ce Congrès sera organisé par l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies, avec le patronage du gouvernement.

Le Congrès commencera le 27 juillet; les séances dureront jusqu'au

5 ou 6 août, et, dans l'intervalle, auront lieu des excursions et des visites d'usines.

La séance d'ouverture aura lieu dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne.

Le nombre des adhérents français et étrangers s'élève déjà à 1,400; d'autres chimistes ou industriels viendront encore grossir ce nombre. La cotisation à payer par les adhérents est fixée à 10 francs, et doit être adressée, avec l'adhésion, au secrétariat général et au trésorier du Comité d'organisation, 156, boulevard Magenta, à Paris.

Le Congrès comprendra 10 sections : 1° *Industrie du sucre*; 2° *Industrie de la fermentation* (alcools, eaux-de-vie, vins, bières, cidres, vinaigres); 3° *Industries agricoles* (laiterie, féculerie, amidonnerie, glucoserie, meunerie, panification, etc.); 4° *Chimie agricole* (engrais, terres, eaux résiduaires, alimentation du bétail); 5° *Analyses officielles et commerciales des matières soumises à l'impôt et aux droits de douane; Appareils de précision*; 6° *Industries chimiques, produits chimiques et pharmaceutiques;* 7° *Photographie;* 8° *Métallurgie, mines, explosifs;* 9° *Chimie appliquée à la médecine, à la pharmacie, à l'hygiène et à l'alimentation* (aliments, boissons, eaux potables et usées, etc.; microscope, microbiologie, spectroscopie); 10° *Electrochimie.*

En même temps que le Congrès, le Comité d'organisation avait projeté de faire une Exposition des industries chimiques et agricoles; mais il n'a pu obtenir la concession du Palais de l'Industrie; en conséquence, il a dû se pourvoir d'un autre local, et il s'est entendu avec M. Dubard, qui organisait, de son côté, dans le Palais des machines, une *Exposition de la Lumière et de la Traction automobile;* à la suite de cette entente, il a été convenu que les deux Expositions seraient fusionnées et que l'Exposition aurait pour titre : *Exposition de la Lumière, des Industries chimiques et de la Traction automobile.*

Cette Exposition comprendra quatre classes : 1° l'éclairage par le gaz, les huiles, les essences et l'électricité; 2° les matières chimiques et agricoles; 3° la traction automobile; 4° le chauffage et la ventilation.

Tous les membres du Congrès auront droit à une carte permanente d'entrée à l'Exposition pendant toute la durée du Congrès.

ERRATUM. — Numéro du 15 avril 1895, page 160, ligne 38. Au lieu de : *on verse* 500 *cc.*, lire : *on verse* 50 *cc.*

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

On demande un **chimiste-coloriste**, ayant bonnes références. S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Un chimiste expérimenté, bon analyste et au courant de la fabrication des vernis, demande une situation; excellentes références.

S'adresser à M. Schlumberger, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil (Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

TRAVAUX ORIGINAUX

De l'essai pratique des sables;

Par M. F. SCHIRMER.

La valeur industrielle du sable, au point de vue de ses applications dans les industries céramiques et les industries des produits réfractaires, dépend des propriétés suivantes :

Résistance au feu ;

Coloration après cuisson ;

Degré de finesse.

L'analyse chimique nous donnera la composition élémentaire de notre sable et nous permettra de prévoir la façon dont il se conduira au feu dans un mélange avec d'autres substances ; en outre, elle nous donnera une idée générale et très approchée des qualités de résistance au feu et de coloration que l'on recherche souvent dans un sable. Mais elle ne saurait remplacer totalement certains essais pratiques très simples qui nous fixent d'une façon plus directe sur telle ou telle propriété. La coloration après cuisson est, dans la grande majorité des cas, facteur de la quantité d'oxyde de fer qui nous est donnée par l'analyse, mais elle dépend aussi dans une certaine mesure de la finesse et du grain, et deux sables de texture différente et contenant la même quantité d'oxyde de fer auront, après cuisson, des teintes différentes comme intensité. Ceci dit pour justifier certains essais complémentaires de l'analyse.

Je rappellerai en quelques lignes la méthode d'analyse à employer : Désagrégation aux carbonates alcalins de 2 gr. de sable finement pulvérisé et séché à 100 degrés. Élimination de la silice par évaporation de la solution dans HCl. Dans la liqueur séparée de la silice et ramenée avec les eaux de lavage à un volume déterminé de 200 cc., par exemple, on dose dans 100 cc. le fer par le permanganate, et, dans les 100 autres cc., on précipite le fer et l'alumine par l'ammoniaque. Dans la liqueur séparée du précipité, on dose la chaux et la magnésie. Dans le cas de sable feldspathique (caractérisé par une fusion partielle à 1300-1350 degrés) et contenant une certaine proportion d'alcalis fixes, on dose ces derniers après désagrégation au fluorure d'ammonium. Il est bon, dans la silice et dans le précipité de fer et alumine, de rechercher l'acide titanique, qui existe souvent dans certains sables, et qui, par la cuisson en présence de l'oxyde de fer, donne des colorations assez particulières.

Humidité. — Séchage à 100 degrés jusqu'à poids constant d'une quantité pesée de sable.

Détermination du calcaire. — On traite 10 gr. de sable pulvé-

risé et séché à 100 degrés par HCl étendu, jusqu'à cessation d'effervescence, et l'on jette sur un filtre taré. On lave sur le filtre, jusqu'à ce qu'une goutte de liqueur filtrante ne laisse plus de résidu fixe par évaporation, puis on sèche à 100 degrés. La différence entre le poids initial et celui trouvé donne le poids des carbonates, que l'on compte comme carbonate de chaux.

Détermination du kaolin. — On place 100 gr. de sable à essayer et ramené à un degré de finesse déterminé dans un appareil à lavage semblable à ceux qui sont employés dans l'analyse mécanique des terres. Le kaolin est entraîné. On recueille les différents dépôts sableux, et on les pèse après séchage à 100 degrés. La différence de poids donne celui du kaolin entraîné. Cette détermination n'a, bien entendu, rien de rigoureux, mais elle donne le kaolin avec une approximation suffisante. Ajoutons que la valeur commerciale du kaolin étant plus grande que celle du sable, il y a avantage, en faïencerie du moins, à acheter des sables kaoliniques et l'on tient compte de leur teneur en kaolin dans la composition des pâtes. Il n'est pas rare de trouver des sables contenant 10, 15 et 20 pour 100 de kaolin.

Perte et résistance au feu. — On calcine en vase couvert une certaine quantité de sable à une température de 1300 à 1350 degrés, température à laquelle les feldspaths sont nettement ramollis. C'est sur le résidu de cette calcination que l'on fait les observations nécessaires pour se rendre compte de la résistance au feu et de la coloration après cuisson. On pèse 50 gr. de sable à essayer dans un creuset de platine, et l'on introduit ce dernier dans un creuset en terre réfractaire, que l'on recouvre après avoir posé sur le couvercle en platine un fragment gros comme une noisette de feldspath orthose. Le tout est introduit dans un fourneau à vent de Deville ou dans un petit fourneau Forquignon et Leclerc, dans lequel on atteint rapidement la température voulue, c'est-à-dire le ramollissement du feldspath orthose, que l'on observe en soulevant de temps en temps le couvercle de l'appareil et celui du creuset en terre réfractaire. Ce point atteint, on laisse refroidir et on repèse. On obtient ainsi, par différence de poids, ce que l'on appelle la perte au feu, se composant d'un total comprenant l'humidité, l'eau de combinaison, les matières organiques et l'acide carbonique des carbonates terreux et alcalino-terreux.

Le résidu est ensuite examiné soigneusement.

Les sables quartzeux purs ont conservé leur aspect grenu et ne présentent aucune trace d'agglomération ni de fusion.

Les sables kaoliniques se sont agglomérés d'autant plus fortement qu'ils contiennent plus de silicate d'alumine, mais ils ne présentent aucune trace de fusion.

Les sables feldspathiques sont agglomérés avec signe manifeste de fusion. Si le sable ne contient qu'une certaine proportion de sable feldspathique, ce dernier, en fondant, aura aggloméré le tout, et il sera facile, à la loupe, de voir les parcelles de feldspath fondu formant ciment dans la masse.

Les sables marneux, contenant une certaine proportion de carbonates alcalino-terreux et d'oxyde de fer, sont boursouflés et quelquefois fondus complètement.

Les sables purement calcaires ou dolomitiques laissent un résidu de chaux vive ou de chaux et de magnésie.

On voit donc que ce simple essai de calcination fixe d'une façon rapide sur la nature du sable.

Coloration après cuisson. — Pour se rendre compte pratiquement de la couleur du sable après sa calcination, par conséquent du pour 100 de coloration qu'il apportera dans les pâtes auxquelles on le destine, on prélève une partie du sable calciné et on le pulvérise à un grain déterminé, par exemple à celui qui correspond au tamis nº 200 (tamis de 5,000 mailles au centimètre carré) et l'on compare l'intensité de coloration à celle d'échantillons étalons de même finesse. Voici comment j'obtiens ces étalons. Le quartz pur, broyé et tamisé au tamis 200, lavé à HCl pur, puis à l'eau, séché et retamisé, constitue le blanc pur. Les différentes graduations de coloration s'obtiennent en mélangeant un poids déterminé de ce quartz pur et broyé avec des quantités exactement mesurées et croissantes d'un sel de fer à acide volatil et en calcinant le tout. On obtient ainsi une gamme de tons allant du blanc pur à la couleur rouille intense. La comparaison de l'échantillon à essayer, ramené à la finesse voulue avec ces étalons, donne le numéro auquel correspond l'intensité de sa coloration.

Du grain ou de la finesse du sable. — Les sables entrant dans la composition des pâtes céramiques à l'état de finesse très grande, on conçoit qu'il y a avantage, toutes autres qualités égales d'ailleurs, à acheter des sables fins, ce qui évite un broyage prolongé, soit dans les moulins à blocs, soit dans les moulins à boulets métalliques ou à galets de silex. Il est rare que, dans l'industrie, on dépasse les finesses correspondant au tamis nº 200. Un sable qui passera donc complètement à ce tamis pourra être considéré comme ayant une très grande finesse. Pour les sables plus grossiers, on détermine le numéro du tamis qui les laisse passer complètement, et la proportion pour 100 de grains plus fins qu'ils contiennent et passant à travers un tamis à mailles plus fines. On aura ainsi, avec un peu d'habitude, des données suffisantes pour se rendre compte de la finesse du grain d'un sable.

Sur l'analyse des chocolats. Dosage du sucre.

Par M. X. ROCQUES.

Comme pour la plupart des matières alimentaires, l'analyse des chocolats comporte la détermination de certaines données (poids des cendres, poids de la matière grasse, etc.), et c'est en partie sur la variabilité de ces proportions qu'on est obligé de s'appuyer pour apprécier la qualité du produit analysé.

Ces indications ne peuvent avoir aucune valeur si on les rapporte au chocolat examiné. Elles deviennent au contraire assez précises si on les rapporte au cacao qui est intervenu, c'est-à-dire au chocolat supposé privé de son sucre. La détermination de la quantité de sucre contenue dans un chocolat a donc une importance de premier ordre, puisque c'est l'élément qu'il faudra mettre immédiatement de côté pour que les autres données analytiques prennent le caractère qu'elles doivent avoir. Si j'insiste sur ce point, c'est que, jusqu'ici, les analystes paraissent ne pas avoir attribué à ce dosage toute son importance, alors qu'en l'espèce, c'est un dosage fondamental.

De la proportion des cendres, ainsi rapportée au cacao sans sucre, de celle des matières grasses, rapportée au même point, on déduira des indications assez nettes sur la valeur du produit examiné, c'est-à-dire sur la quantité d'amidon ou de débris de coques qu'il contient, sur la présence de matières grasses étrangères (l'examen de ces dernières viendra le confirmer), qui sont les seules falsifications courantes, quoi qu'en disent certains recueils dont les auteurs paraissent croire qu'on met couramment de la brique pilée, et même de l'oxyde rouge de mercure !

Voici la méthode que j'emploie pour doser le sucre :

15 gr. de chocolat sont râpés et mis dans un petit ballon avec 90 cc. d'eau distillée. On porte à 40 degrés, de façon que le beurre de cacao soit fondu et que la masse puisse s'émulsionner, et on agite pendant un instant.

On ajoute alors 15 cc. d'une solution de sous-acétate de plomb à 10 pour 100, et on filtre dans une éprouvette graduée.

On recueille 70 cc. (volume correspondant à 10 gr. de chocolat), et on ajoute, pour précipiter le plomb, 30 cc. d'une liqueur préparée par le mélange de 20 cc. de sulfate de soude à 20 pour 100 avec 10 cc. d'acide acétique cristallisable.

Si l'on se contentait d'ajouter du sulfate de soude, on ne précipiterait qu'incomplètement le plomb. On pourrait ajouter ensuite l'acide acétique, il est vrai, pour achever la séparation : mais, dans ces conditions, la précipitation se ferait mal.

En opérant comme je l'indique, le plomb est précipité en quelques instants, et l'on a un liquide clair, qui contient le glucose et le sucre.

On prélève quelques centimètre cubes, pour y doser le glucose directement, la solution contenant 100 gr. de chocolat par litre. D'autre part, on prélève 50 cc., de ce liquide, qu'on laisse trois heures au bain-marie, et on dose au Fehling, après avoir étendu à 500 cc.; cette solution correspond à 10 gr. de chocolat par litre. La quantité d'acide que renferme la liqueur suffit pour opérer l'interversion du saccharose. L'interversion est, il est vrai, bien plus lente que si l'on ajoutait une petite quantité d'acide chlorhydrique, mais elle présente l'avantage de ne pas entraîner la saccharification de la dextrine, au cas où cette substance aurait été frauduleusement mélangée au chocolat.

On retranche du chiffre trouvé le glucose obtenu directement, et la différence, multipliée par 0.95, donne le sucre cristallisable contenu dans le chocolat, c'est-à-dire sensiblement le poids de celui qui a été ajouté au cacao pendant la fabrication du chocolat. Cette proportion devrait être en moyenne de 55 pour 100 du chocolat; elle atteint parfois 63 pour 100 et plus et sert alors souvent à masquer l'infériorité des cacaos employés, tout en abaissant le prix de revient.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage alcalimétrique des métaux. Méthode des deux indicateurs. — M. H. LESCOEUR (*Bull. Soc. Chim. du Nord de la France*, 1896, p. 81). — La plupart des métaux peuvent être dosés sous forme d'oxydes, mais les méthodes diffèrent selon que ces oxydes sont ou ne sont pas solubles dans l'eau.

Pour ceux qui sont solubles (métaux alcalins et alcalino-terreux), la voie volumétrique est la seule praticable, et son emploi constitue l'une des branches les mieux connues de la volumétrie.

Les oxydes alcalins forment avec le tournesol, dont le principe actif est l'acide lithmique, un composé bleu soluble, tandis que les acides transforment ce composé en une couleur rouge ; ce phénomène constitue le virage, il indique la formation d'un sel neutre et permet, d'après le volume de solution (acide titré) ajoutée, de calculer l'oxyde alcalin qui existait dans le milieu.

Les autres métaux donnent des oxydes insolubles dans l'eau et sont dépourvus d'action sur le tournesol; la méthode alcalimétrique directe devient impossible. On peut cependant étendre la méthode alcalimétrique aux oxydes insolubles ; en effet :

1° L'oxyde insoluble peut être dissous dans un volume connu de liqueur acide en excès, et, la neutralité ramenée par une li-

queur alcaline équivalente, la différence entre les deux volumes employés donne la quantité d'acide neutralisé par l'oxyde et par suite ce dernier ;

2° Si, dans une solution de sel neutre, on verse une liqueur alcaline titrée, chaque goutte précipite de l'oxyde insoluble, et le milieu demeure neutre jusqu'à ce que, tout l'oxyde étant précipité, une dernière goutte rende la liqueur alcaline ; le volume d'alcali employé permet de calculer l'oxyde contenu dans le sel.

Il suffit donc d'avoir des indicateurs colorés capables de signaler, par leur virage, le passage, soit de l'acidité à la neutralité, soit de la neutralité à l'alcalinité.

Or, nous possédons aujourd'hui un choix d'indicateurs variés, dont quelques-uns plus sensibles que le tournesol.

La *phtaléine du phénol*, matière incolore quand elle est libre, donne, avec les alcalis, un composé rouge ; elle ne se combine pas aux oxydes métalliques. Si, dans un milieu formé par un acide en excès et un sel métallique, on ajoute une solution alcaline en présence de la phtaléine, le milieu reste incolore tant qu'il contient de l'acide libre, l'oxyde se précipite et le virage ne se produit que, quand l'oxyde étant précipité, le milieu contient de l'alcali libre. Ce virage, d'ailleurs très net, signale donc la fin de la précipitation, l'alcalinité du mélange ; il convient au second cas.

L'*orangé de méthyle* (*orangé Poirrier n°* 3) est une matière faiblement colorée en jaune à l'état libre, donnant, avec les acides, des composés rouges ; la matière rose vire au jaune dès que cesse l'acidité du milieu ; il indique avec précision la neutralité de la liqueur, le commencement de la précipitation.

En fait, on peut, grâce à l'orangé n° 3 et au moyen de deux liqueurs titrées, l'une acide, l'autre alcaline, doser volumétriquement les oxydes insolubles ; par l'emploi de la phtaléine, on peut, dans un sel neutre dissous, saisir le terme de la précipitation du métal à l'état d'oxyde insoluble ; c'est à ce moment seulement que l'indicateur vire au rouge ; avec une liqueur alcaline titrée, on obtient aisément l'oxyde ou le métal contenu dans la solution neutre.

Au lieu de titrer directement avec une liqueur alcaline, il est souvent avantageux d'ajouter un excès d'alcali et de revenir à la neutralité par l'acide titré, après filtration et ébullition s'il y a lieu. La filtration convient quand le précipité coloré masque la couleur de l'indicateur (fer, cuivre, argent) ; l'ébullition est nécessaire quand les oxydes ont une tendance à former des sous-sels peu solubles, qui se précipitent avant la saturation complète ; le contact à froid d'un excès d'alcali ne suffit pas toujours à détruire ces sous-sels.

Si maintenant on emploie simultanément les deux indicateurs,

la méthode prend un caractère de généralité et les procédés décrits deviennent des cas particuliers.

Le milieu contient en général un sel métallique et un excès d'acide. En versant lentement la liqueur alcaline, la décoloration de l'orangé se produit au moment de la saturation de l'acide libre, la précipitation de l'oxyde s'effectue en liqueur sensiblement incolore et le virage de la phtaléine apparaît dès que l'alcali libre se répand dans la liqueur. Le poids de l'oxyde est déduit de la quantité de liqueur alcaline versée entre les deux virages.

Exemple : Analyse d'une liqueur renfermant du sulfate acide d'alumine.

Méthode pondérale. — 50 cc. ont été précipités par l'ammoniaque, l'alumine recueillie et calcinée pesait 0 gr. 150.

Méthode volumétrique. — Dans 50 cc. additionnés de deux gouttes d'orangé, on verse l'alcali normal; le virage a lieu à 20 cc. 9; on met une goutte de phtaléine et on continue; le virage a lieu à 30 cc.; la différence est de 9 cc. 1, soit 0.155 d'alumine.

La réussite en volumétrie dépendant de la minutie avec laquelle on réalise les conditions opératoires, il est bon de se conformer aux données suivantes :

Indicateurs. — La phtaléine s'emploie en solution alcoolique (1 gr. pour 30 gr. d'alcool neutre); une goutte suffit comme indicateur. Le virage est ordinairement très net, exceptionnellement paresseux; la teinte passe par le rose, apparence due à l'existence dans la liqueur de corps à tendance basique faible (bicarbonate de soude) ou certains sels métalliques basiques à peine solubles; la neutralité n'a lieu qu'à la décoloration complète; en modifiant l'ordre des réactions, on évitera les cas de ce genre.

Orangé. — 1 gr. dans 1 litre d'eau; deux ou trois gouttes suffisent pour 50 cc. de solution.

Il y a avantage à opérer en solution concentrée avec l'orangé et en solution étendue avec la phtaléine; l'orangé passe du rouge groseille au jaune orangé puis au jaune citron clair; c'est ce dernier aspect qui indique la neutralité de la liqueur.

Quant au tournesol, comme il s'écoule un certain intervalle dans le virage entre la coloration bleue franche et celle rouge pelure d'oignon, il faut, dans un titrage, toujours aller du rouge au bleu ou réciproquement, et par suite titrer les solutions normales en conséquence.

Liqueurs titrées alcalines et acides.

Il est préférable d'employer la baryte comme alcali; les solutions de soude absorbant toujours un peu d'acide carbonique, leur titre vis-à-vis de la phtaléine tend à s'affaiblir, tandis qu'il ne change pas avec l'orangé. Dans les solutions de baryte, le titre

s'altère à la longue par l'effet de l'acide carbonique de l'air et doit être fréquemment vérifié : il est indépendant de la nature de l'indicateur.

Pour la préparation des solutions normales, la baryte ne peut être employée, vu sa faible solubilité.

Un mélange de baryte et de soude caustique est avantageux. Aucune difficulté pour préparer les solutions acides correspondantes.

Le contrôle des solutions titrées s'effectue à l'aide de l'acide oxalique ($C^2H^2O^4, 2H^2O$) pur, exempt d'oxalates alcalins ; employer la phtaléine comme indicateur, l'orangé virant mal en présence de l'acide oxalique.

Circonstances qui peuvent influencer le virage des indicateurs.

Orangé. — Vire mal en présence d'acides faibles ; l'usage doit en être réservé au cas des sels à acides minéraux forts.

Phtaléine. — Les causes d'erreurs dues à l'acide carbonique ont déjà été signalées ; employer de l'eau distillée récemment bouillie.

D'autre part, le précipité formé par l'alcali n'est pas toujours de l'oxyde pur ; il emprisonne souvent une certaine quantité de sel non décomposé ou de sous-sel qui sort ainsi du champ de la réaction. Quoi qu'il en soit de la nature du composé insoluble ainsi formé, il est décomposable par l'eau ou par un excès d'alcali ; l'erreur sera atténuée en opérant en solution étendue ; elle sera annulée si, au lieu de titrer directement, on ajoute un excès d'alcali retiré ensuite par un acide titré équivalent ; le virage ainsi observé est exact. X. R.

Modifications au procédé Kjeldahl. — MM. G. RIVIÈRE et G. BAILLACHE (*Bull. Soc. Chim.*, 20 juin 1896, p. 806). — Les auteurs ont fait une série d'essais dans le but de donner plus de précision au procédé Kjeldahl. Ils ont cherché à opérer l'attaque de la matière organique à analyser à une température supérieure à celle de l'ébullition de SO^4H^2. Pour cela ils ont employé : l'acide phosphorique à 60° et le bioxyde de manganèse, et le phosphate de sesquioxyde de manganèse. En opérant sur du sulfate d'ammoniaque, ils constatèrent qu'une partie de l'azote ammoniacal était brûlée et même qu'une certaine proportion passait à l'état d'azote nitrique qui se dégageait.

Les auteurs essayèrent ensuite l'addition de sesquioxyde de fer, de sulfate de fer, de fil de clavecin, les acides vanadique, molybdique, borique et arsenique.

L'emploi du sulfate de potasse donne de bons résultats. Ce sel est très soluble dans SO^4H^2 chaud. Les auteurs en mirent

d'abord 10 gr. Dans ces conditions, le point d'ébullition s'élève, et la décoloration s'obtient en deux heures au plus. En continuant leurs essais, les auteurs remarquèrent que ce n'était pas à cette élévation de température qu'il fallait attribuer les bons résultats constatés, mais au sel lui-même, car, à la dose de 1 et 2 gr. seulement, il donne de bons rendements en azote, bien que les liqueurs soient encore sensiblement teintées.

Les auteurs se sont finalement arrêtés à l'emploi du pyrophosphate de soude, obtenu par la calcination du phosphate de soude ordinaire.

On opère de la manière suivante : 0 gr. 5 de matière sont introduits dans un ballon de 250 cc. avec 20 cc. de SO^4H^2 et 1 ou 2 gr. de pyrophosphate de soude pulvérisé et bien desséché; on chauffe lentement au début. Au bout de vingt minutes environ, le dégagement d'acide sulfureux s'est ralenti et le sel alcalin s'est dissous. On élève alors progressivement le feu, jusqu'à ce que l'acide entre en ébullition. Quand la liqueur est devenue limpide et à peine teintée, on laisse refroidir. On étend le liquide sirupeux d'eau distillée et on l'introduit dans une cornue tubulée de 1 litre ; on lave le ballon; on ajoute une goutte de tournesol et on ferme la tubulure avec un bouchon portant un entonnoir à robinet. La cornue, maintenue le col légèrement redressé et adapté à un tube ascendant de 0 m. 01 de diamètre et de 0 m. 60 de longueur, communique avec un condensateur. On ajoute, par le robinet, de la lessive de soude, jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse à peine par agitation. A ce moment, on ajoute, toujours par la tubulure, 3 gr. de magnésie, qui doit colorer la masse en bleu. Le volume du liquide doit atteindre 450 à 500 cc.

La distillation dure de une heure et quart à une heure et demie.

Les auteurs citent une série d'analyses faites comparativement par le procédé à la chaux sodée, par le procédé Kjeldahl au mercure et par le procédé Kjeldahl avec addition de doses variées de sulfate de potasse et de pyrophosphate de soude. Les résultats obtenus par cette dernière méthode sont très satisfaisants (1).

X. R.

Dosage polarimétrique du lactose dans le lait de femme. — M. DENIGÈS (*Journal de pharmacie*, 15 juillet 1896). — M. Paul Thibault a préconisé, pour le dosage du lactose dans le lait de femme, l'usage d'un réactif acétopicrique (2)

(1) Les auteurs n'avaient pas eu connaissance du travail antérieur de M. Dyer sur le même sujet (voyez p. 297, la note de M. Dyer).

(2) *Annales de chimie analytique*, 15 juillet 1896.

destiné à précipiter la totalité des matières albuminoïdes du lait, de manière à obtenir un sérum d'une grande limpidité. Ce réactif, qui semble séduisant par sa simplicité, est incapable de donner des indications exactes, et cela pour les raisons suivantes : lorsqu'on dose le lactose dans le lait de vache par la liqueur cupropotassique, le chiffre obtenu concorde avec celui qu'on obtient à l'examen polarimétrique, si l'on a eu soin d'enlever toutes les matières albuminoïdes du lait.

En opérant sur du lait de femme, le dosage par la liqueur de Fehling donne environ 70 gr. de lactose par litre, tandis que, par le polarimètre, on trouve 10, 12 et parfois 18 gr. de moins, toutes corrections dues à la dilution et à la présence du coagulum étant d'ailleurs faites.

Avec le lait d'ânesse, même désaccord; mais l'écart existe en sens contraire : on trouve 4 à 5 gr. de plus par litre que par la liqueur de Fehling.

Ces anomalies ne peuvent être attribuées à la présence d'une certaine quantité de matières albuminoïdes en solution dans le sérum, car, s'il en était ainsi, les écarts constatés dans le lait de femme et celui d'ânesse auraient lieu dans le même sens; d'ailleurs, on observe les écarts en question même dans les cas où l'on s'est servi, pour la séparation des matières albuminoïdes, de l'acétate mercurique ou de l'iodure mercuricopotassique en milieu acétique, réactifs qui insolubilisent et précipitent certainement la totalité des albuminoïdes.

M. Denigès a procédé au dosage polarimétrique du lactose dans 25 cc. de lait de femme clarifié avec volume égal de réactif Tanret, de réactif acétomercurique et de réactif acétopicrique de Thibault; la déviation obtenue, avec le tube de 50 cent., a été, dans les trois cas, de 36°5, ce qui correspond à 56 gr. de lactose hydratée par litre de lait.

Après avoir éliminé les albuminoïdes du même lait, au moyen du métaphosphate de soude, additionné d'acide chlorhydrique, et après dilution de ce lait au dixième, M. Denigès a dosé le lactose par la liqueur de Fehling et en a trouvé, corrections faites, 71 gr. 15 par litre; l'examen polarimétrique avait donc accusé un écart de 14 gr. 42 en moins par litre.

Quelle peut être la cause de cet écart? M. Esbach avait pensé qu'il était dû à ce que les lactoses des divers laits différaient entre eux; mais M. Denigès a prouvé, dans une thèse intitulée : *Identification et dosage des lactoses dans les différents laits* (1892), et en se basant sur la composition élémentaire, sur le poids moléculaire cryoscopique, sur le pouvoir rotatoire, sur le pouvoir réducteur, sur la forme cristalline, etc., que les lactoses des laits de femme, d'ânesse, de jument, de vache, de chèvre et de

brebis étaient identiques. Il a en même temps expliqué les anomalies optiques, qu'on observe avec les laits de femme et d'ânesse, et quelquefois avec celui de jument, par l'existence, dans ces laits, de deux substances très solubles dans l'eau, *non précipitables par les réactifs les plus sensibles des albuminoïdes,* ne jouissant d'aucun pouvoir réducteur, mais actives sur la lumière polarisée : l'une dextrogyre (laits d'ânesse et de jument), l'autre lévogyre (lait de femme). Il n'existe, dans l'état actuel de la science, aucun moyen pratique de séparer ces substances du lactose.

Cette considération permet de conclure qu'il est illusoire de vouloir doser exactement, au moyen du polarimètre, le lactose dans le lait de femme, d'ânesse ou de jument; le seul mode de dosage rationnel consiste à recourir à l'emploi de la liqueur cupropotassique.

M. Denigès termine sa note en disant que le réactif acétopicrique de M. Thibault pourra néanmoins trouver son application dans le dosage du lactose dans le lait de vache, de chèvre ou de brebis; ce réactif est assurément préférable au sous-acétate de plomb, qui, s'il donne un sérum très transparent, laisse néanmoins subsister dans le liquide une quantité de matières albuminoïdes suffisante pour accuser au polarimètre un déficit de 3 à 5 gr. de lactose par litre de lait. X. R.

Recherche du borate de soude dans le beurre — MM. PLANCHON et VUAFLART (*Journal de pharmacie,* 15 juillet 1896). — Le procédé que proposent MM. Planchon et Vuaflart. pour la recherche du borax dans le beurre, consiste à prendre 20 gr. de beurre, qu'on fait fondre à une douce chaleur dans une capsule; on ajoute 10 cc. d'éther de pétrole; on introduit le mélange dans un tube muni d'un robinet à sa partie inférieure : on lave la capsule, d'abord avec 10 cc. d'éther de pétrole, puis avec quelques cc. d'eau tiède, et ces divers liquides sont versés dans le tube à robinet. Au bout de quelques minutes, on ouvre le robinet. et on laisse couler dans une capsule de porcelaine la couche inférieure (qui est la partie aqueuse), ainsi que la couche blanchâtre de caséine qui surnage, sans s'attacher à réaliser une séparation parfaite; on évapore à siccité, et on incinère; on ajoute aux cendres 0 gr. 50 de carbonate de potasse pur et sec, et on fait fondre; on ajoute alors une très petite quantité d'oxyde de cuivre porphyrisé; s'il y a du borax, la masse fondue prend, après refroidissement, une coloration bleue plus ou moins intense.

Dans les mêmes conditions, si le beurre ne contient pas de borax, la masse prend une teinte grise ou gris-rougeâtre.

Les phosphates et fluorures ne donnent pas de coloration avec le carbonate de potasse et l'oxyde de cuivre. Seuls, les silicates donnent une coloration bleue analogue à celle que donne le borax; mais ces composés ne se trouvent qu'accidentellement dans les substances alimentaires, et il est facile de les caractériser.

Ce procédé permet de déceler la présence du borax dans des beurres n'en renfermant pas plus de 2 pour 1,000. De plus, la présence des chlorures, même en excès, ne gêne pas son emploi, et ne diminue pas sa sensibilité.

Avec le vin, la bière et le lait, ce procédé ne donne pas de résultats satisfaisants. X. R.

Dosage de la caféine dans le thé. — M. GORGES (*Journal de pharmacie*, 15 juillet 1896). — M. Gorges utilise, pour le dosage de la caféine, le pouvoir dissolvant que possède à son égard le salicylate de soude et qui a été découvert par M. Tanret. Il prend 5 gr. de thé réduit en poudre, qu'il mélange avec du sable fin, et qu'il place dans un appareil à lixiviation; il fait passer, sur le mélange de thé et de sable, une solution de salicylate de soude au centième, jusqu'à complet épuisement et jusqu'à ce que le liquide passe incolore; il évapore la liqueur écoulée jusqu'à réduction à 50 cc.; il introduit ensuite le liquide dans une boule à décantation; il ajoute dans cette boule du chloroforme; il décante après agitation; il renouvelle deux ou trois fois ce traitement, et il évapore ensuite à siccité les liqueurs chloroformiques réunies; il obtient ainsi de la caféine absolument blanche. X. R.

Dénaturation de l'alcool. — M. G. JACQUEMIN (*Comptes Rendus*, 22 juin 1896, p. 1502). — L'auteur propose l'emploi des sulfhydrates ou des sulfures de radicaux alcooliques, aldéhydiques, acétoniques ou phénoliques, soit seuls, soit mélangés avec d'autres substances dénaturantes. Le produit sulfuré qu'il recommande plus particulièrement est l'*huile sulfurée indifférente de Zeiss*, qui s'obtient par distillation de dissolutions concentrées de sulfovinate de baryte et de sulfure de baryum. Cette huile (trihydrate de sulfhydrate d'éthyle) n'est précipitée par aucun réactif. Le produit brut, mélangé de 1/11 de mercaptan, bout de 70 à 102 degrés, et réalise le caractère essentiel du dénaturant; il semble bien évident que l'addition de cette substance ne permettra plus à l'alcool d'être purifié par distillation fractionnée.

5 gr. d'huile sulfurée indifférente de Zeiss suffisent pour dénaturer 1 hectol. d'alcool à 90°. L'odeur est suffisamment infecte

pour rendre l'alcool inutilisable pour la consommation. Elle n'est pas assez accentuée pour gêner son emploi dans l'éclairage avec les lampes à incandescence, emploi qui paraît être à l'auteur l'application la plus féconde et la plus heureuse pour l'industrie de l'alcool et pour l'agriculture.

Ce nouveau dénaturant ne diminue en rien le pouvoir éclairant de l'alcool, et les traces impondérables d'acide sulfureux qui peuvent résulter de la combustion sont infinitésimales et ne peuvent nuire en rien à cette application.

Le prix de revient de cette dénaturation ne dépasse pas 0 fr. 15 par hectolitre d'alcool. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse chimique d'une météorite. — MM. MÉLIKOFF et KRIJANOVSKY (*Procès-verbal de la séance de la Société chimique russe du 2 mai* 1896, n° 5, p. 89). — Cette météorite, tombée le 9 mai 1889 dans le gouvernement de Cherson, sous forme de masse noire et cassante, parsemée de parties de charbon amorphe, avait la composition suivante :

Silice	27.49 0/0	Fer chromé. . . .	1.62 0/0
Chaux. . . .	2.11	Phosphore.	0.15
Magnésie. . .	19.85	Soufre libre	3.10
Protoxyde de fer .	26.95	Acide sulfurique. .	0.85
— de manganèse.	0.65	— hyposulfureux	0.12
Soude	1.37	Charbon amorphe .	2.63
Potasse . . .	0.17	Eau hygroscopique.	1.40
Alumine. . .	1.62	Matières organiques et autres substances non déterminées .	5.51
Sulfure de fer.	0.46		
Ferronickel ($NiFe^3$)	3.95		

F. S.

Modification du procédé Kjeldahl. — M. B. DYER (*Bull. Soc. Chim.*, 5 avril 1896, p. 655, d'après *Chem. Soc.*, t. 67, p. 811). — L'auteur a réuni en une seule méthode diverses modifications proposées par Gunning, Arnold et Jodlbauer.

On chauffe la substance (0 gr. 5 à 5 gr., suivant les cas), avec 20 cc. environ de SO^4H^2 concentré, dans un ballon muni d'une sorte de réfrigérant ascendant spécial. Puis, on ajoute peu à peu 10 gr. de sulfate de potasse, et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que la solution soit devenue claire et incolore ; on l'introduit alors dans un grand ballon avec un excès de solution de soude et un peu de sulfure de sodium. On ajoute un peu de zinc pour éviter les soubresauts et on distille.

S'il y a de l'azote nitrique dans la substance à analyser, on a recours au perfectionnement de Jodlbauer :

On ajoute 2 gr. d'acide salicylique, dissous dans SO^4H^2, à la substance à analyser, puis, avant de chauffer, on y met 1 à 2 gr. de poudre de zinc et 1 goutte de mercure. On attend la dissolution du zinc avant de commencer à chauffer, puis on continue comme dans le cas précédent. On peut titrer ainsi l'azote des nitrates alcalins, mais il faut ajouter *très rapidement* l'acide sulfurique mélangé à l'acide salicylique, de telle sorte que la matière soit entièrement recouverte par l'acide avant un temps appréciable, ce qui empêche le dégagement de composés nitreux.

Les résultats obtenus et cités par l'auteur sont, en général, un peu plus faibles que la théorie. X. R.

Sur le dosage de l'aldéhyde formique.— M. H. M. SMITH (*The Analyst*, juin 1896, p. 148). — Lorsque l'on traite à froid par un excès d'une solution alcaline de permanganate de potasse une solution d'aldéhyde formique, celle-ci est complètement oxydée et convertie en acide formique ; au contraire, en opérant à l'ébullition, l'aldéhyde formique se transforme en acide carbonique et en eau. Ces deux réactions sont représentées par les équations suivantes :

à froid : $HCOH + O = HCOOH$;

à l'ébullition : $HCOH + O^2 = CO^2 + H^2O$.

En opérant avec beaucoup d'attention, ces deux réactions peuvent être strictement quantitatives.

Les réactifs employés sont les suivants :

1° *Une solution titrée de permanganate de potasse.* — Celle-ci est préparée en dissolvant 5 gr. 260 de permanganate dans 1 litre d'eau. Cette solution, employée en liqueur alcaline, égale :

1 cc. = 0.00080 oxygène ;

1 cc. = 0.0015 acide formique (ébullition) ;

1 cc. = 0.00075 aldéhyde formique (ébullition);

1 cc. = 0.00150 aldéhyde formique (à froid);

2° *Une solution d'hydrate de potasse.* — On prépare celle-ci en dissolvant 50 gr. d'hydrate de potasse dans l'eau, de façon à avoir 100 cc. de liquide.

La marche de l'analyse est la suivante :

On mesure une certaine quantité de l'échantillon à analyser d'aldéhyde formique, que l'on place dans une capsule de porcelaine ; on y ajoute la solution de potasse caustique, en quantité telle qu'il existe au moins 10 pour 100 d'alcali. La solution de permanganate est versée lentement au moyen d'une burette

graduée. Au début, il se forme une légère coloration verte, qui est due à la formation de manganate de potasse ; mais cette coloration passe rapidement au rouge-brun, surtout si la solution est légèrement chauffée. L'addition de permanganate est continuée en agitant constamment, avec un petit thermomètre, de façon à ne pas dépasser 30 degrés ; cette température facilite la séparation du précipité d'hydrate de manganèse, et la coloration du liquide surnageant est plus facile à saisir ; on continue d'ajouter le réactif, jusqu'à ce que l'on obtienne une coloration vert-olive permanente pendant quinze à vingt secondes, ce qui est le temps à peu près nécessaire pour que le précipité se dépose. Cette première phase de l'opération peut être représentée par l'équation suivante :

$$K^2Mn^2O^8 + KOH + 3HCOH = 2MnO(OH^2) + 3HCOOK.$$

La quantité de permanganate, dans cette première opération, étant notée, on en ajoute à la liqueur une quantité égale, moins 2 cc., et on porte à l'ébullition ; on arrête celle-ci, et on attend que le précipité se rassemble ; puis, on ajoute 4 à 5 gouttes de permanganate ; on chauffe de nouveau, et on opère ainsi successivement, jusqu'à ce qu'on obtienne une coloration vert émeraude permanente pendant dix minutes ; la réaction finale est alors terminée ; elle peut se représenter par l'équation suivante :

$$K^2Mn^2O^8 + KOH + 3HCOOK = 2MnO(OH)^2 + 3K^2CO^3.$$

On obtient, dans ces premiers essais, une estimation grossière de l'aldéhyde formique ; c'est pourquoi il est nécessaire de refaire une seconde expérience ; dans celle-ci, on ajoute la presque totalité de la solution de permanganate qu'il a fallu pour opérer la première phase de la réaction ; on chauffe en n'excédant pas la température de 30 degrés, et la réaction est complétée comme il a été indiqué ci-dessus.

Si la température est supérieure à 30 degrés ou si l'on perd un peu de temps dans la détermination du point final de la réaction, l'acide formique est en partie détruit, et la liqueur surnageant possède une teinte verte.

La seconde phase de la réaction est suffisamment décrite dans la première expérience et ne demande pas de précautions spéciales ; cependant, il faut se rappeler que les solutions de manganates alcalins sont graduellement décomposées par l'acide carbonique et qu'une ébullition trop prolongée doit être évitée. La présence d'une quantité d'alcali inférieure à 10 pour 100 ne donne pas une coloration verte assez prononcée, et le point final de la réaction est, dans ce cas, difficile à saisir.

Il est évident que la seconde phase de cette méthode peut être appliquée au dosage de l'acide formique.

Si l'échantillon d'aldéhyde formique est acide, on doit faire la déduction de cette acidité ; cependant, les échantillons de formaline commerciale contiennent si peu d'acide formique qu'il n'est pas nécessaire de s'en préoccuper.

La table suivante donne les résultats de plusieurs analyses faites avec ce procédé sur la formaline commerciale ; dans la seconde colonne, les chiffres donnés ont été obtenus par la méthode ordinaire, c'est-à-dire par la transformation de la formaline en hexaméthylène tétramine.

Analyses de solutions de formaline : (1)

1 Quantités prises de solution de formaline diluée.	2 Poids d'aldéhyde formique contenu.	Poids d'aldéhyde formique trouvé.	
		1re phase.	2e phase.
1	0.024	0.024	0.025
4	0.032	0.034	0.034
10	0.080	0.087	non déterminé
10	0.055	0.058	0.058
20	0.009	0.010	0.009
30	0.003	non déterminable	0.002
20	0.0009	»	0.0006
50	0.0045	»	0.0028
25	0.0022	»	0.0015

H. C.

Recherche et dosage de l'acide sulfureux dans la bière. — M. A. JORISSEN (*Journ. de Pharm. de Liège*, juin 1896, p. 161). — Pour la recherche et le dosage de l'acide sulfureux dans la bière, les chimistes du service de l'Inspection belge ont adopté la méthode suivante :

100 ou 250 cc. de bière sont acidifiés par l'acide phosphorique et distillés, jusqu'à réduction de moitié, dans un ballon en verre raccordé, au moyen d'un bouchon en liège, à un réfrigérant de Liebig, formé d'un tube de verre recourbé sans raccord de caoutchouc. Les produits de la distillation sont recueillis dans l'eau de brome pure. Ce dernier liquide, acidulé, est ensuite chauffé jusqu'à disparition de toute trace de brome et additionné ensuite de chlorure de baryum.

D'autre part, les chimistes allemands recommandent de recevoir les produits de la distillation, non pas dans l'eau de brome, mais dans une solution d'iode.

L'auteur donne la préférence à cette dernière méthode. Il fait, en effet, observer que l'acide sulfhydrique, en présence du

(1) D'après ce tableau, on peut voir que le procédé concorde avec l'ancien, lorsque la proportion d'aldéhyde formique à doser se trouve dans certaines limites ; au contraire, lorsqu'elle n'y est qu'en proportions infimes, la méthode est plus douteuse et peut donner des chiffres plus bas. (*Note du traducteur.*)

brome, donne de l'acide sulfurique, de telle sorte que, malgré toutes les précautions prises pour éviter que du soufre provenant du caoutchouc passe dans les produits de la distillation, on pourrait en conclure à la présence de petites quantités d'acide sulfureux, alors qu'il n'y en a pas la moindre trace.

Bien que l'acide sulfhydrique ne puisse exister longtemps en présence de l'acide sulfureux, et que la proportion de cet acide qui se trouve dans la bière altérée soit insuffisante pour que la limite de 14 milligr. par litre, tolérée par les règlements, soit dépassée, l'auteur croit qu'il est préférable d'employer la solution d'iode. X. R.

Dosage du lactose dans le lait (*Nederlandsche Tijdschrift voor Pharmacie*, 1896, p. 151). — On met 50 cc. de lait dans un ballon de 100 cc. On ajoute 4 cc. d'une solution de phénol ; on agite fortement, puis on ajoute à nouveau 10 cc. d'acétate de plomb à 10 pour 100. Après un certain temps et plusieurs agitations répétées, on filtre. On lave le filtre à plusieurs reprises et on complète 100 cc. Le dosage polarimétrique est ensuite effectué sur la liqueur claire.

Le dosage par la liqueur de Fehling est faussé par la présence du phénol qui gêne la réduction. C. F.

Action réductrice de la quassine sur la liqueur de Fehling. — M. DUYK (*Bull. Soc. de Pharm. de Bruxelles*, juin 1896, p. 163). — M. Duyk a constaté que la quassine pure réduit la liqueur cupropotassique. S'étant décidé à absorber lui-même de la quassine pendant quelques jours, il remarqua que ses urines jouissaient également de propriétés réductrices, et qu'elles provoquaient, par ébullition, la formation du précipité d'oxyde de cuivre que produit le glucose. Toutefois, l'urine était dépourvue d'amertume, d'où M. Duyk conclut que la quassine se transforme dans l'économie et qu'il se produit un corps capable de réduire la liqueur de Fehling. Il est bon d'ajouter que, pendant la durée du traitement auquel s'était soumis M. Duyk, il avait rigoureusement observé une diète azotée, ce qui exclut l'hypothèse d'une glycosurie due au régime alimentaire. X. R.

BIBLIOGRAPHIE

Dictionnaire de chimie, *comprenant les applications aux sciences et à l'industrie,* par E. Bouant, agrégé des sciences physiques. Introduction par L. Troost, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences. 1 vol. gr. in-8 de 1120 pages à 2 colonnes avec 650 figures (J.-B. Baillière, éditeur). Paraît en 24 séries hebdomadaires de

48 pages. *Prix, 1 franc.* — Sous des dimensions relativement restreintes, le *Dictionnaire de chimie* de M. Bouant contient tous les faits de nature à intéresser les chimistes, les industriels, les fabricants de produits chimiques, les médecins, les pharmaciens, les étudiants.

Sans négliger l'exposition des théories générales, on s'est restreint cependant à rester le plus possible sur le terrain de la chimie pratique. Les fabrications industrielles sont décrites de facon à donner une idée précise des méthodes et des appareils.

Ainsi conçu, ce Dictionnaire aura sa place marquée dans les laboratoires et rendra également de grands services à tous ceux qui, sans être chimistes, ne peuvent cependant rester complètement étrangers à la chimie.

Hygiène du pharmacien, par A. PANNETIER, pharmacien à Commentry (MM. J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris). *Prix, 3 francs.* — Le pharmacien est très fréquemment consulté par le public et par les autorités administratives sur des questions intéressant l'hygiène générale ou l'hygiène professionnelle; mais s'il se préoccupe d'assurer aux autres des conditions d'existence ou de travail susceptibles de protéger leur vie et leur santé, il néglige de s'instruire sur les précautions que lui-même doit prendre au cours de sa pratique professionnelle. M. Pannetier a comblé une lacune en lui donnant ces indications. Ce livre est terminé par un tableau contenant les doses auxquelles peuvent devenir toxiques les nombreuses substances que le pharmacien est susceptible d'absorber pendant qu'il les manipule. C. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès international de chimie appliquée de Paris. — La séance d'ouverture du Congrès international de chimie appliquée a eu lieu le lundi, 27 courant, à 10 heures du matin, dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne, sous la présidence de M. Berthelot, en présence de plus de 500 congressistes.

Les membres adhérents au Congrès sont au nombre de 1,597, dont 602 étrangers, à savoir : Autriche, 157 (dont 1 pour la Hongrie et 54 pour la Bohême); Allemagne, 102 ; Belgique, 53; Russie, 37 ; Pérou, 35 ; Portugal, 25 ; Brésil, 25; île Maurice, 24 ; Pays-Bas, 23; États-Unis, 20 ; Espagne, 19 ; Suisse, 13 ; Égypte, 12 ; Italie, 10 ; Angleterre, 8; Grèce, 8 ; Roumanie, 7 ; Cuba, 4 ; Mexique, 4 ; République argentine, 4 ; Danemark, 1 ; Turquie, 1. La plupart de ces puissances ont envoyé un ou plusieurs savants pour les représenter officiellement.

Le gouvernement français a accordé son patronage au Congrès et a désigné également des représentants officiels, qui sont : pour le ministère de l'agriculture, M. Dehérain ; pour le ministère de l'instruction publique, MM. Friedel et Troost ; pour le ministère des finances, M. Bardy, directeur des laboratoires des contributions indirectes ; pour le ministère de la guerre, M. Burcker, pharmacien principal de 1re classe, professeur au Val de Grâce ; pour le ministère de la marine,

M. Charles Durand, pharmacien de 1re classe de la marine ; pour le ministère des colonies, M. Raoul, pharmacien en chef des colonies ; pour le ministère des travaux publics, M. Chesneau, ingénieur des mines.

M. Berthelot était donc entouré, à cette séance, des chimistes les plus éminents de la France et de l'étranger. Le fils de l'illustre savant, M. Philippe Berthelot, était assis auprès de son père, en qualité de représentant du ministre des affaires étrangères. M. Tisserand représentait le président du conseil, ministre de l'agriculture.

M. Lindet, président de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie et de la Commission d'organisation du Congrès, a pris le premier la parole. Il a, d'abord, fait de M. Berthelot un éloge chaleureux qui a été accueilli par plusieurs salves d'applaudissements, et il l'a félicité de sa promotion toute récente dans l'ordre de la Légion d'honneur. Il a remercié le gouvernement français, les puissances étrangères et les savants de tous les pays d'avoir contribué à l'éclat du Congrès. Après avoir rappelé la répartition des travaux du Congrès en dix sections différentes, il a terminé par les paroles suivantes : « Si « toutes les questions mises à l'ordre du jour étaient résolues, nos « comptes rendus constitueraient une encyclopédie de la chimie appli- « quée. »

M. Berthelot a alors prononcé un discours, qui a été fréquemment interrompu par les applaudissements unanimes de l'assemblée et dans lequel il a très heureusement énuméré les nombreux services rendus par la science, et en particulier par la chimie, à l'industrie, à l'agriculture et à la société tout entière.

Enfin, sur la proposition de M. Lindet, le Congrès a constitué son bureau de la façon suivante :

Président général : M. Berthelot.

Vice-présidents généraux : 1° France, MM. Adolphe Carnot, directeur de l'École des mines ; Dehérain, professeur au Muséum ; Duclaux, directeur de l'Institut Pasteur ; Friedel, professeur à la Faculté des sciences ; Aimé Girard, professeur au Conservatoire des arts et métiers ; Lippmann, professeur à la Faculté des sciences ; Moissan, professeur à l'École de pharmacie ; Schlœsing, directeur de la Manufacture des tabacs ; Schutzenberger, professeur au Collège de France ; Troost, professeur à la Faculté des sciences. — 2° Étranger, MM. Herzfeld, de Berlin ; Marcker, de Halle ; Strœhmer, de Vienne ; Liebermann, de Budapest ; Zenger, de Prague ; Hannise, de Bruxelles ; Depaire, de Bruxelles ; Wefers-Bettinck, d'Utrecht ; Piutti, de Naples ; Istrati, de Bucarest ; de Regel, de Saint-Pétersbourg ; Schward, de Lausanne ; Ventre pacha, du Caire ; Doremus, de New-York.

Secrétaire général : M. Dupont, secrétaire général de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie.

Chaque section aura, en outre, son bureau particulier.

Notre collaborateur, M. le Dr Bayrac, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, vient d'être nommé *chevalier de la Légion d'honneur*, à l'occasion du 14 Juillet. La Rédaction des *Annales* est heureuse de lui adresser ses sincères félicitations.

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 3 janvier au 7 mars 1896 (1).

253.139. — 11 janvier 1896. — **Merck.** — Procédé de fabrication des acides méthylène-ditanniques, c'est-à-dire des produits de la condensation du formaldéhyde et des tannins.

253.267. — 17 janvier 1896. — **Majert.** — Procédé de production des sels ammoniacaux de la caséine.

253.291. — 18 janvier 1896. — **Tenner.** — Perfectionnements aux procédés de fabrication des carbures de métaux alcalins, particulièrement du carbure de calcium.

253.644. — 3 février 1896. — **Société The Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate Limited.** — Procédés et appareils perfectionnés pour la décomposition des nitrates alcalins.

253.740. — 5 février 1896. — **Huntington.** — Fabrication de l'acide cyanhydrique.

253.942. — 13 février 1896. — **Péniakoff.** — Fabrication des silicates alcalins ou alcalino-terreux ou de leurs combinaisons, simultanément avec la production de l'acide sulfureux, en vue de la récupération des sulfates alcalins et de la production du chlore ou de l'acide chlorhydrique.

254.025. — 17 février 1896. — **Bals.** — Procédé pour rendre le phosphore amorphe propre à remplacer le phosphore blanc dans les préparations ou matières inflammables.

254.059. — 18 février 1896. — **Barthel.** — Procédé et appareil pour la production des aldéhydes.

254.293. — 26 février 1896. — **Mehner.** — Procédé pour la préparation des azotures.

254.269. — 29 février 1896. — **De Baranoff et Hildt.** — Production simultanée des sulfures, de l'acide sulfureux et du soufre en partant des sulfates.

254.598. — 7 mars 1896. — **Otto.** — Perfectionnements dans la production de l'ozone.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

On demande un **chimiste-coloriste**, ayant bonnes références. S'adresser à M. Franche, trésorier du Syndicat, 7, rue Corneille.

Un chimiste expérimenté, bon analyste et au courant de la fabrication des vernis, demande une situation; excellentes références.
S'adresser à M. Schlumberger, 55, rue Victor-Hugo, à Montreuil (Seine).

Le Gérant : C. CRINON.

7861. — Paris. Impr. Ed. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur le dosage volumétrique du nickel ;

Par M. GOUTAL,
Chimiste à l'École des Mines.

Le présent travail a pour but le résumé critique des principales méthodes préconisées jusqu'à ce jour pour la détermination volumétrique du nickel.

Il comprendra l'examen des procédés basés sur la production du sesquioxyde, du sulfure, de l'oxalate de nickel et du cyanure double de nickel et de potassium.

Je n'ai pu séparer complètement l'étude du nickel de celle du cobalt ; ces deux métaux sont, en effet, presque toujours réunis dans les produits complexes soumis à l'analyste, et les procédés actuels de séparation conduisent invariablement à l'obtention de leur mélange.

Me plaçant constamment dans l'hypothèse de la présence simultanée de ces deux frères siamois de la chimie minérale, j'ai dû signaler les difficultés et complications diverses qu'entraîne dans les essais la présence du cobalt.

Méthodes basées sur la production d'un oxyde supérieur. — La première méthode à signaler est celle du docteur Fleischer (1), reconnue défectueuse aujourd'hui ; je la décrirai néanmoins parce quelle a servi de point de départ à un grand nombre de modifications et que mon plus grand désir est de rendre hommage, dans le cours de ce travail, à chacun selon son mérite.

Le docteur Fleischer, admettant la présence du nickel et du cobalt dans une même solution, la divise en deux parties égales et précipite dans chacune d'elles les oxydes de nickel et de cobalt par l'emploi de la potasse et de l'hypochlorite de sodium à l'ébullition.

Les deux métaux se trouveraient ainsi à l'état de sesquioxydes Ni^2O^3, Co^2O^3. L'un des précipités est soumis à l'ébullition avec de l'ammoniaque, qui ramènerait le nickel à l'état de protoxyde, le composé cobaltique restant seul inaltéré. Il suffirait ensuite de placer le mélange dans un volume déterminé d'une solution titrée de sulfate ferreux, qui se trouverait suroxydée partiellement par l'oxyde cobaltique d'après l'équation :

$$Co^2O^3 + 2FeOSO^3 + 3SO^3 = 2CoOSO^3 + Fe^2O^3, 3SO^3$$

L'excès de protoxyde de fer est alors déterminé par le caméléon, et, de la quantité transformée en sesquioxyde, on déduit,

(1) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X — 219.

par un calcul fort simple, la proportion de cobalt existant dans le mélange.

L'autre précipité, n'ayant pas subi l'action réductrice de l'ammoniaque, fournit, par un traitement au sel ferreux, la somme de deux oxydes. La différence entre les deux titrages sert à fixer la teneur en nickel.

Le docteur Fleischer ajoute que les analyses ainsi effectuées « ont donné des nombres parfaitement concordants, comme cela était à prévoir, puisqu'il n'y a dans la méthode aucune source d'erreur » (1).

Cependant, les expériences de M. A. Carnot ont démontré que le cobalt, dans ces circonstances, fournit toujours un composé plus oxygéné que le sesquioxyde (2).

De plus, la réduction de l'oxyde de nickel par l'ammoniaque est longue à obtenir et est souvent incomplète (3).

Il en résulte une erreur en plus dans le dosage du cobalt, une erreur en moins dans celui du nickel, indépendamment de l'inconvénient que présente une détermination basée sur la différence de deux titrages très difficiles à fixer eux-mêmes d'une façon certaine à cause de la coloration rose que les sels de cobalt communiquent aux liqueurs, ne permettant pas de saisir avec toute l'exactitude désirable l'instant précis où le permanganate se trouve en très faible excès.

MM. Donath et Mayrhofer modifièrent la méthode de la manière suivante :

Une première précipitation obtenue par la potasse et l'iode ne devait fournir qu'un mélange de sesquioxyde de cobalt et de protoxyde de nickel que l'on soumettait au titrage.

Une seconde précipitation par la potasse et le brome ou la potasse et l'hypochlorite donnait un mélange de deux suroxydes dont l'oxygène en excès était encore déterminé volumétriquement.

Presque toutes les critiques adressées au procédé Fleischer sont applicables à cette modification : irrégularité de l'état d'oxydation du cobalt qui présente la formule Co^8O^{13} par l'emploi du brome ou de l'iode ; $Co^{10}O^{16}$ par l'hypochlorite (4) et inconvénient de deux titrages difficiles à préciser.

G. Wicke, après la précipitation par la potasse et l'hypochlorite, propose, pour la détermination volumétrique de l'oxygène, l'emploi de l'acide arsénieux, dont l'excès est titré à l'aide d'une

(1) Fleischer. — *Traité d'analyse chimique par la methode volumétrique*, traduit par le Dr Gautier. — Savy, éditeur, 1889.

(2) *Comptes rendus*, 25 mars 1889.

(3) C. Krauss. — *Zeit. f. anal. Chem.*, v. XXX, p. 227.

(4) Ad. Carnot. — *Loco cit.*

solution normale d'iode (1). Cette méthode présente l'avantage d'éviter l'emploi du permanganate, mais l'irrégularité d'oxydation signalée plus haut subsiste toujours. Il faut remarquer, de plus, que l'acide arsénieux forme, avec le protoxyde de nickel, un composé insoluble en liqueur alcaline, qui seul permet la détermination volumétrique.

M. Ph. Dirvell proposait, en 1880 (2), une méthode de séparation du cobalt et du nickel qui devait permettre le dosage volumétrique direct de ce dernier.

La solution faiblement azotique des deux métaux, occupant un volume de 50 cc. environ, est additionnée d'une solution de sel de phosphore à 120 gr. par litre, mêlée à un volume égal d'une solution de bicarbonate d'ammoniaque de même concentration, et saturée d'acide carbonique. Le mélange est employé en quantité telle qu'il y ait environ trente fois autant de phosphate que des métaux réunis. Il se forme tout d'abord un précipité bleuâtre ; on chauffe avec précaution; on porte quelques secondes à l'ébullition et on ajoute 2 à 3 cc. d'ammoniaque. Le précipité se redissout partiellement ; on chauffe quelque temps à 100 degrés (vingt minutes environ) en agitant souvent ; il se produit, dans ces conditions, un dépôt violet pourpre de phosphate de cobalt et d'ammoniaque $AzH^4O, 2CoO, PhO^5 + 2HO$. On le redissout dans l'acide phosphorique après décantation et l'on renouvelle la précipitation.

La solution ammoniacale de nickel est alors traitée par la potasse en excès et portée à l'ébullition jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale ; il ne reste plus qu'à transformer par l'eau de brome le nickel en sesquioxyde, que l'on titre soit par le sel ferreux, soit par l'acide oxalique.

Ce procédé, un peu long et un peu délicat, nous a fourni néanmoins de bons résultats ; nous donnons ci-dessous quelques chiffres fixant l'approximation qu'il permet d'atteindre :

	Gr.		Gr.
Co Ni	0.025 0.300	Ni retrouvé	0.296
Co Ni	0.050 0.200	Ni —	0.200
Co Ni	0.100 0.100	Ni —	0.102
Co Ni	0.150 0.050	Ni —	0.047

(1) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, v. VI, p. 424.
(2) *Moniteur scientifique,* 3e série, t. X, p. 227.

Les modifications présentées depuis par MM. Pisani et Clark (1) ne nous semblent présenter aucun avantage nouveau.

M. Ad. Carnot propose, en 1889, une méthode de séparation (2) permettant également la détermination volumétrique directe du nickel.

La solution chlorhydrique des deux métaux est additionnée d'eau oxygénée ou de brome et d'un excès d'ammoniaque avec 2 ou 3 gr. de sel ammoniac ; on chauffe quelques minutes à l'ébullition pour détruire l'excès du réactif oxydant, puis, après refroidissement, on neutralise exactement par de l'acide azotique ou acétique dilué ; on verse du molybdate d'ammoniaque en agitant vigoureusement, tant qu'il se produit un précipité ; le cobalt se dépose complètement à l'état de molybdate roséo-cobaltique couleur fleur de pêcher.

La solution filtrée est portée à l'ébullition avec un excès de potasse ; le protoxyde de nickel, recueilli sur un filtre, est redissous dans l'acide chlorhydrique ; précipité à l'état de sesquioxyde par la potasse et le brome, il est finalement titré par l'acide oxalique ou le sulfate ferreux.

Les résultats ci-dessous permettent de constater la grande exactitude de cette méthode :

	Gr.		Gr.
Ni	0.150	Ni retrouvé	0.1506
Co	0.050		
Ni	0.120	Ni —	0.1192
Co	0.080		
Ni	0.100	Ni —	0.099
Co	0.100		
Ni	0.050	Ni —	0.0488
Co	0.150		

Enfin, le même auteur, se basant sur des expériences antérieures (3) faites avec le soin et la précision qui caratérisent tous ses travaux, recommande (4) une méthode volumétrique déjà ancienne (5), qui me paraît unir une grande simplicité à une exactitude très satisfaisante.

La dissolution azotique des deux métaux est saturée par la potasse, additionnée de cyanure de potassium jusqu'à redissolution du précipité d'abord formé ; l'action du brome à l'ébullition détermine alors la précipitation du nickel seul à l'état de sesqui-

(1) *Chem. News*, v. XLVIII, p. 262.
(2) *Comptes rendus*, 15 juillet 1889.
(3) *Comptes rendus*, 25 mars 1889.
(4) *Annales des mines*, juin 1895.
(5) Mohr. *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées* (1875).

oxyde, tandis que le colbat reste dissous à l'état de cobalticyanure.

Le sesquioxyde de nickel après un bon lavage est dosé volumétriquement de la manière suivante : Dans la fiole où l'on a fait passer le précipité, on verse une quantité mesurée d'une solution titrée d'iodure de potassium pur (exempt d'iodate) puis un peu d'acide chlorhydrique dilué et on laisse la dissolution s'achever à froid. Dès que le précipité a disparu, on dose l'iode libre au moyen d'une solution déci-normale d'hyposulfite de sodium versée jusqu'à décoloration de la liqueur. On revient en arrière avec une solution centi-normale d'iode après addition d'un peu d'empois d'amidon.

Il est évident que l'on pourrait également employer ici le sulfate ferreux ou l'acide oxalique, mais la solution d'iodure m'a toujours semblé préférable, surtout si l'on fait usage d'acide sulfurique dilué au lieu d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde.

Les essais de contrôle ont été des plus favorables à cette méthode que je recommande chaudement.

	Gr.		Gr.
Ni	0.050	Ni retrouvé	0.0510
Co	0.250		
Ni	0.100	Ni —	0.0995
Co	0.200		
Ni	0.150	Ni —	0.1510
Co	0.150		
Ni	0.200	Ni —	0.2015
Co	0.100		
Ni	0.250	Ni —	0.2485
Co	0.050		

La méthode gazo-volumétrique de M. Lyssoyeff (1), basée sur la décomposition réciproque de l'eau oxygénée et du peroxyde de nickel avec dégagement d'oxygène dont on mesure le volume, est également applicable dans le cas actuel, mais je lui reproche d'être plus compliquée, plus délicate et moins exacte que la méthode préconisée par M. Carnot.

Diverses causes d'erreur difficiles à corriger, même par l'emploi du nitromètre de Lunge, en condamnent l'emploi, surtout dans le cas de faibles quantités de nickel; nous citerons, entre autres, les variations de température et la solubilité partielle de l'oxygène dans l'eau.

Je signale enfin l'utilisation du nitroso-β-naphtol pour la séparation du cobalt d'avec le nickel (2), permettant un dosage

(1) *Moniteur scientifique*, 4e série, t, VI, p. 865.
(2) *Deutsch. chem.*, *Gesel.*, t. XVIII, p. 699.

volumétrique de ce dernier par précipitation à l'aide de la potasse et du brome.

Méthode basée sur la production d'un sulfure.

Kimzel proposa l'emploi du sulfure de potassium agissant sur la solution ammoniacale de nickel (1), le nitroprussiate de sodium servant d'indicateur pour fixer la fin de la précipitation.

Cette méthode ne me paraît pas satisfaisante ; les résultats sont irréguliers, le sulfure de nickel ne présentant pas une composition constante dans tous les cas, et étant faiblement soluble dans l'ammoniaque.

Emploi d'un oxalate.

Gibbs précipite le nickel par l'acide oxalique employé en quantité mesurée, filtre et titre l'excès d'acide par le permanganate (2).

La solubilité partielle de l'oxalate de nickel constitue la principale cause d'erreur inhérente à ce procédé.

Classen produit l'oxalate de nickel par addition d'oxalate de potasse et d'acide acétique (3). L'oxalate est redissous dans l'acide chlorhydrique à 50° et titré par le permanganate.

Les résultats sont meilleurs que par le procédé de Gibbs, mais la méthode exige la séparation préalable du cobalt, et l'oxalate de nickel, une fois obtenu, peut fournir rapidement un dosage pondéral plus exact que n'importe quelle méthode volumétrique.

Emloi du cyanure de potassium.

L'emploi du cyanure de potassium fut proposé en 1889 par Th. Moore (4) qui, depuis cette époque, modifia lui-même plusieurs fois sa méthode.

Dans le procédé primitif, le cyanure de potassium titré était ajouté à la solution ammoniacale de nickel jusqu'à disparition de la coloration bleue, l'emploi d'une quantité déterminée de ferrocyanure de cuivre communiquant à la liqueur une teinte rouge brun permettait de saisir nettement la fin de la réaction après addition d'une nouvelle quantité de cyanure faite avec précaution.

Dans une dernière modification (5), l'auteur utilise la propriété dissolvante du cyanure de potassium à l'égard de l'iodure d'argent pour produire le virage.

(1) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 373.
(2) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 259.
(3) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 192.
(4) *Chem. News*, LX, p. 160 et 292.
(5) *Chem. News*, LXXII, page 92 (1895).

La solution ammoniacale de nickel que l'on veut étudier est additionnée d'iodure de potassium.

La solution titrée de cyanure contient 25 gr. de sel par litre et 0 gr. 250 environ d'azotate d'argent.

Les premières gouttes produisent une précipitation d'iodure d'argent qui va en s'accentuant mais dès que le sel de nickel se trouve entièrement transformé en cyanure double, la liqueur s'éclaircit par suite de la dissolution de l'iodure.

La méthode de Th. Moore donne des résultats satisfaisants, si l'on tient compte des observations suivantes :

La proportion d'azotate d'argent ajouté au cyanure de potassium, devra être plus forte que celle indiquée ci-dessus, si la quantité de nickel est faible; elle devra être moins forte au contraire pour la détermination d'une grande quantité de métal.

Le cobalt, dont la présence se reconnaît au brunissement de la liqueur, est dosé en même temps que le nickel, on devra donc le séparer tout d'abord ce qui constitue dans certains cas un sérieux inconvénient.

Le manganèse, le cuivre et le zinc rendent le procédé inapplicable; ce dernier n'a cependant pas d'influence dans une solution de pyrophosphate alcalin. On pourra éviter la séparation préalable de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la magnésie en les maintenant en solution à l'aide des acides tartrique ou citrique ou du pyrophosphate de sodium. Cependant, la présence du fer entraîne souvent une irrégularité dans les résultats, il est préférable de s'en débarrasser tout d'abord.

Enfin, la quantité de sels ammoniacaux ne devra pas être trop élevée et l'on veillera à ce que le liquide ne soit que légèrement alcalin. La température de la solution ne dépassera d'ailleurs pas 20 degrés.

On remarquera, en dernier lieu, que le cyanure de potassium contient parfois une certaine quantité de soufre occasionnant le brunissement de la solution par formation de sulfure d'argent moins facilement soluble; dans ce cas, on agitera la liqueur de cyanure avec de l'oxyde de bismuth pour la désulfurer.

Dosage volumétrique du nickel dans les produits sidérurgiques.

En terminant, je citerai comme exemple l'application de la méthode volumétrique de Moore au dosage du nickel dans les produits sidérurgiques (1).

2 gr. 1/2 d'acier au nickel sont dissous dans une eau régale formée de 20 cc. d'acide azotique (D = 1.20) et de 5 cc. d'acide chlorhydrique (D = 1.21); on ajoute 175 cc. d'une solution à 10

(1) E. D. Campbell, *Chem. News*, vol. LXIX, p. 139.

pour 100 de phosphate de sodium cristallisé. Dans le cas de formation d'un léger précipité ne se dissolvant pas par agitation, on éclaircit à l'aide d'acide chlorhydrique, et l'on ajoute enfin 30 cc. d'acide acétique concentré (D = 1.04) et 100 cc. d'une solution d'acétate de sodium à 25 pour 100. Le fer se dépose à l'état de phosphate ferrique; on étend à 503 cc.; on agite et abandonne au repos un quart d'heure environ.

250 cc. de la liqueur sont additionnés de 20 gr. de potasse caustique dissous dans 40 cc. d'eau; on porte à l'ébullition cinq minutes et maintient à une température voisine de 100 degrés jusqu'à dépôt complet des oxydes de cuivre, de manganèse et de nickel, que l'on recueille et lave sur un filtre d'amiante.

Ces oxydes sont dissous par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau chaude (il suffit d'une dizaine de cc.). Au filtratum, dont le volume avec les eaux de lavage ne dépassera pas 50 cc., on ajoutera 15 gr. de plomb granulé préalablement lavé à l'acide chlorhydrique étendu, et on agitera à intervalles rapprochés : cinq à dix minutes. Une filtration sur coton de verre débarrassera de l'excès de plomb et du cuivre ainsi précipité.

La liqueur, réduite à 60 cc. environ, reçoit 10 cc. de phosphate de sodium, puis de l'ammoniaque jusqu'à formation d'un précipité que l'on redissout par l'acide chlorhydrique.

Après complet refroidissement, introduire dans une fiole jaugée de 125 cc., ajouter 5 cc. d'ammoniaque concentrée (D = 0.90), étendre d'eau jusqu'au trait marqué, éliminer par filtration les phosphates de manganèse et de plomb et prélever 100 cc. du liquide pour le dosage volumétrique.

La solution ammoniacale colorée en bleu par le nickel est décolorée par de l'acide chlorhydrique, ajouté goutte à goutte, puis rendue alcaline par addition de 1 cc. d'ammoniaque; on introduit finalement 5 cc. de ferrocyanure et l'on titre au cyanure jusqu'à ce que la liqueur passe du pourpre au jaune paille.

Titrage de la solution de cyanure. — Les résultats ne sont satisfaisants que si l'on effectue journellement le contrôle de la solution de cyanure en se plaçant dans des conditions identiques à celles des essais.

La liqueur servant à établir le titre sera obtenue en dissolvant dans l'acide azotique 2 gr. 5 de nickel pur, ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, évaporant presque à sec et étendant à 1 litre.

20 cc. de la solution de nickel reçoivent successivement 6 cc. d'acide chlorhydrique, 10 cc. de phosphate de sodium, de l'ammoniaque jusqu'à coloration bleue et un excès de 5 cc. d'alcali, de l'acide chlorhydrique jusqu'à décoloration, puis encore 1 cc.

d'ammoniaque ; on étend à 200 cc. et ajoute 5 cc. de ferrocyanure et l'on titre finalement.

Du nombre de cc. employés on devra soustraire le volume nécessaire pour décomposer les 5 cc. de ferrocyanure ; ce volume sera déterminé dans une opération spéciale.

Préparation du ferrocyanure et fixation de la correction. — 2 gr. 1/2 de sulfate de cuivre cristallisé sont dissous dans 25 cc. d'eau, auxquels on ajoute une solution d'oxalate d'ammoniaque jusqu'à disparition du précipité d'abord formé, puis on étend à 500 cc.

2 gr. 1/2 de ferrocyanure de potassium sont dissous, d'autre part, dans 500 cc. d'eau, que l'on verse lentement dans la liqueur cuivrique maintenue en agitation.

On obtient ainsi une liqueur brun pourpre de ferrocyanure de cuivre ; elle peut précipiter partiellement à la longue, mais en fournissant un dépôt d'une très grande finesse restant longtemps en suspension après agitation. Cette circonstance est très favorable au prélèvement d'une quantité constante de ferrocyanure, ce qui ne pourrait être régulièrement obtenu à l'aide de l'émulsion préparée, comme l'avait indiqué Th. Moore, en dissolvant 2 gr. 1/2 de sulfate de cuivre dans 1 litre d'eau et ajoutant le ferrocyanure alcalin jusqu'à complète précipitation.

Pour fixer la correction correspondant à l'introduction de 5 cc. de la liqueur indicatrice dans la solution de nickel, on verse 15 cc. de ferrocyanure dans 200 cc. d'eau rendue légèrement ammoniacale et l'on titre jusqu'à changement de couleur ; 5 cc. du ferrocyanure préparé comme il est indiqué ci-dessus exigent généralement de 0 cc. 15 à 0 cc. 20 d'une solution cyanurée à 12 gr. par litre.

Essais de contrôle.

Ni introduit	20 milligr.	Ni dosé	électrolytiquement.	17	volumétriquement.	16.5
—	50	—	—	48.5	—	49
—	100	—	—	96.3	—	97.5
—	200	—	—	199.2	—	198
—	400	—	—	398.6	—	403.5

Conclusions.

1° La méthode volumétrique, basée sur l'emploi du brome et du cyanure de potassium, indiquée dans l'ouvrage de Mohr et recommandée par M. Ad. Carnot, convient très bien à la détermination du nickel dans les minerais et produits métallurgiques où il existe en quantité sensible, même en présence du cobalt. Elle présente de grands avantages à cause de sa simplicité et de son exactitude ;

2° Le procédé de Th. Moore, par titrage direct au cyanure, est utile, surtout pour l'étude des produits sidérurgiques à faible

*

teneur et ne contenant que des traces de cobalt; il fournit des résultats exacts à condition de respecter scrupuleusement les précautions indiquées ci-dessus;

3° Les méthodes de dosage appliquées en général après séparation du cobalt par le sel de phosphore, le molybdate d'ammoniaque ou le nitroso-naphtol sont plus délicates, plus longues, mais donnent une grande sécurité à ceux qui y sont bien exercés;

4° Les autres procédés volumétriques paraissent moins précis et ne semblent présenter aucun avantage sur les méthodes pondérales.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage rapide de l'acide carbonique dans l'air et les milieux confinés. — M. HENRIET (*Comptes Rendus* du 13 juillet 1896, p. 125). — Ce mode de dosage de l'acide carbonique est basé sur le principe suivant : lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à une solution de carbonate de potasse neutre, colorée en rouge par une goutte de phénolphtaléine, la coloration disparaît quand la moitié de l'acide carbonique du carbonate s'est fixée sur le carbonate non décomposé pour le transformer en bicarbonate.

Absorbons par la potasse caustique l'acide carbonique d'un volume connu d'air et titrons un égal volume de liqueur de potasse employée, la différence de lectures multipliée par 2 correspond à l'acide carbonique retenu. Le résultat est indépendant du carbonate que peut contenir la liqueur de potasse, puisque de part et d'autre le carbonate préexistant est décomposé par le même volume d'acide; on ne tient d'ailleurs compte que de la différence des lectures.

L'opération se fait dans un ballon de verre résistant d'environ 6 litres, fermé par un bouchon en caoutchouc, traversé par un tube à brome et par un tube coudé muni d'un robinet.

Pour prélever l'échantillon d'air, on fait le vide dans le ballon; on peut également le remplir d'eau pour le vider au moment de la prise d'essai, il convient alors de laver le ballon à l'eau distillée. Le ballon étant bouché, on laisse s'établir l'équilibre de température et l'on note celle-ci. Introduire dans le tube à brome 2 cc. d'éther et 15 cc. d'une solution de potasse à 8 gr. pour 1,000, colorée en rouge par une goutte de phénolphtaléine; l'éther protège la potasse contre l'acide carbonique de l'air extérieur. Tandis que le ballon est refroidi sous un courant d'eau, on introduit la potasse; on lave le tube à brome avec de l'eau bouillie privée d'acide carbonique jusqu'à ce que les eaux de lavage

soient incolores. On agite le ballon et on laisse en contact pendant une heure pour que l'absorption soit complète.

On ouvre le robinet du tube coudé, l'air légèrement comprimé s'échappe; c'est alors qu'on verse l'acide titré (dont 1 cc. équivaut à 0 cc. 5 d'acide carbonique) jusqu'à décoloration complète; on n'a pas à craindre l'acide carbonique de l'air extérieur puisque le ballon est plein d'air décarbonaté. X. R.

Dosage du gluten dans les farines. — M. BALLAND (*Comptes Rendus* du 13 juillet 1896, p. 137).— M. Balland a constaté que le poids de gluten dans les farines des divers passages n'était pas en rapport constant avec leur teneur en azote total. Ce fait général ressort bien de l'examen des produits énumérés plus loin. Les farines ont été obtenues, d'une part, à l'aide de meules métalliques horizontales; d'autre part, avec les meules ordinaires; le même blé, employé dans les deux cas, renfermait 11.76 pour 100 de matières azotées.

I. — *Mouture sur blé tendre avec un seul broyeur de 0 m. 65 de diamètre.*

		Rendement pour 100 de blé nettoyé.	Matières azotées pour 100 de farine.	Gluten humide pour 100 de farine.	Gluten humide calculé pour 10 de matières azotées.
1er passage..	Farine fleur 1re	19.50	11.07	32.00	28.90
	— fleur 2e..........	17.30	11.87	33.70	28.38
Remoutures.	Farine des 1er et 2e gruaux.	27.00	11.87	33.70	28.38
	— des 3e et 4e gruaux.	11.20	11.96	15.40	12.87
		75.00			

II. — *Mouture militaire réglementaire sur le même blé.*

		Rendement pour 100 de blé nettoyé.	Matières azotées pour 100 de farine.	Gluten humide pour 100 de farine.	Gluten humide calculé pour 10 de matières azotées.
1er passage..	Farine fleur...........	70	11.08	30.30	27.34
Remoutures.	Farine des 1ers gruaux...	6	11.96	22.50	18.81
	— des 2es gruaux....	4	13.33	non extractible	»
		80			

A mesure qu'on s'éloigne de la farine fleur, les matières azotées totales augmentent, tandis que la proportion de gluten diminue. Les particules de son des basses farines provoquent la fuite du gluten pendant le lavage et entravent son extraction dans les produits panifiables qui en renferment beaucoup.

Des farines de même teneur en azote donnent donc des quan-

tités de gluten différentes, suivant leur taux d'extraction ou leur mode de mouture; le dosage du gluten est, dès lors, insuffisant pour permettre l'appréciation comparative des matières azotées des farines et, par suite, leur valeur nutritive. X. R.

Recherche du formol dans le lait. — M. G. DENIGÈS (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, juillet 1896, p. 212). — L'aldéhyde formique, formol ou formaline du commerce est employé à l'étranger pour la conservation du lait; cette pratique tend à s'introduire en France, et certains industriels vendent, sous l'étiquette de laits stérilisés, des laits en contenant de 30 à 50 centigr. par litre.

L'auteur décrit le procédé suivant pour la recherche rapide de ce corps :

Le formol, comme les aldéhydes de la série grasse, ramène au rouge une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Mais cette réaction ne peut être utilisée directement, la caséine et les albuminoïdes colorant spontanément la rosaniline bisulfitée.

M. Urbain (1) a remarqué que la coloration communiquée par les aldéhydes au réactif précédent vire au bleu par HCl; d'autre part, la teinte rouge communiquée au même réactif par les albuminoïdes disparaît sous l'influence du même acide.

L'auteur utilise ces deux faits pour déceler la présence du formol dans le lait.

10 à 12 cc. de lait, mis dans un tube à essai, sont additionnés de 1 cc. de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux; l'apparition d'une teinte carmin fait déjà supposer la présence du formol. Après cinq à six minutes de repos, on ajoute 2 cc. HCl pur et on agite. La présence du formol communique au mélange final une teinte d'un bleu violacé plus ou moins intense, encore très appréciable pour 2 à 3 centigr. de formol par litre. Si le lait n'en contient pas, le mélange final reste blanc jaunâtre, bien que la coloration rouge se soit développée avant l'addition de HCl.

La sensibilité du réactif peut être augmentée en mettant dans un tube 10 cc. de lait, autant d'eau, 3 à 4 gouttes d'acide acétique cristallisable, agitant et versant 5 cc. réactif ioduro-mercurique.

On agite et on filtre. Le filtratum limpide est additionné de 1 cc. de réactif fuchsiné; après dix minutes de contact, on verse 2 cc. HCl pur. Avec 1 centigr. de formol par litre, on obtient une coloration nette et surtout apparente en regardant dans l'axe du tube.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 455.

Le liquide ainsi obtenu peut servir à des dosages colorimétriques comparativement à des solutions titrées de formol traitées dans les mêmes conditions.

L'auteur emploie le réactif suivant :

Solution à 1/2 pour 100 de fuchsine.........	40 cc.
Eau distillée.............................	250
Bisulfite de soude à 40° Baumé...	10
Acide sulfurique pur........................	10

La décoloration s'opère peu à peu, la liqueur est légèrement jaune au bout de quelques minutes, et la teinte est suffisamment affaiblie au bout de quelques heures pour que ce réactif puisse servir. X. R.

Dosage de l'albumine dans l'urine. — M. GEORGES (*Journal de pharmacie*, 18 août 1896, p. 108). — M. Mercier (1) a conseillé d'opérer le dosage de l'albumine sur une quantité d'urine telle que l'on n'ait à laver que 0 gr. 100 à 0 gr. 150 d'albumine. Aussi est-on amené à diluer les urines riches en albumine et M. Mercier conseille alors, pour que la précipitation soit complète, d'ajouter 1 gr. de chlorure de sodium.

M. Georges rappelle que Rosenberg (2) a montré que les solutions d'albumine pauvres en sels, ne subisssent plus, par l'action de la chaleur et de l'alcool, qu'un commencement de coagulation. C'est ainsi que des solutions d'albumine à 7 pour 100 ne contenant que fort peu de sels, portées à 100 degrés, deviennent seulement opalescentes et ne peuvent être clarifiées, ni par filtration, ni par la force centrifuge. Par addition de sel marin, la coagulation s'achève à froid.

M. Georges opère d'une manière différente de M. Mercier.

A 50 cc. de liquide (urine ou urine diluée au 1/5e ou au 1/10e) il ajoute 10 cc. de solution saturée de sulfate de magnésie. Il fait bouillir, et, après avoir retiré du feu, il ajoute quelques gouttes d'acide acétique. Il lave ensuite le coagulum, jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par le chlorure de baryum. Ce procédé, connu depuis longtemps, est aussi pratique pour la recherche de traces d'albumine que pour le dosage de quantités plus importantes.

M. Georges indique qu'on pourrait aussi employer le chlorure de baryum ou le chlorure de calcium, mais que ces corps auraient l'inconvénient de précipiter d'autres sels contenus dans l'urine. X. R.

(1) *Annales de chimie analytique*, 1er avril 1896, p. 125.
(2) *Vergleichende Unters. betriff. das Alcalialbu.*, thèse de Dorpat, 1883.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

L'amalgame de platine : son emploi en analyse. — M. N. TARUGI (*Gazz. Chim. ital.*, 1896, p. 425). — Dans une solution de chlorure mercurique, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, le magnésium métallique précipite rapidement et complètement tout le mercure à l'état métallique. Le chlorure de platine est précipité d'une façon analogue par le magnésium. Le mélange des deux chlorures, traité par le magnésium métallique, donne un précipité noir d'amalgame de platine, quelles que soient les quantités respectives de mercure et de platine mises en présence. Cet amalgame est soluble dans l'acide azotique concentré. Ces faits peuvent être appliqués à la séparation de l'or, du mercure et du platine.

Le sulfure pouvant contenir mercure, or et platine, est dissous dans l'eau régale ; la solution est évaporée, et le résidu repris par l'eau. Dans cette solution, on précipite l'or par l'acide oxalique. On filtre, et, dans le liquide filtré, légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique, on ajoute du magnésium métallique ; le précipité est lavé par décantation, jusqu'à ce que la réaction ne soit plus acide, et traité par l'acide azotique concentré et chaud ; si le précipité reste insoluble, cela indique l'absence de mercure ; on n'a que du platine pur ; s'il se dissout, il y a mercure seul ou mercure et platine. Dans le cas de mercure seul, le précipité est gris ; en présence de traces de platine, il est noir.

A. D.

Dosage électrolytique du fer, du nickel et du zinc. — MM. H. NICHOLSON et G. AVERY (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 654).— Dans les diverses expériences de l'auteur, le courant était fourni par un certain nombre d'éléments Grove-Tyndall. L'intensité était mesurée à l'aide d'un voltmètre Weston. Les capsules de platine employées avaient 300 cc. de capacité.

Dosage du fer. — La méthode de Classen et V. Reiss, par décomposition des solutions d'oxalates doubles, qui, dans la plupart des cas, donne d'excellents résultats, ne convient pas au dosage du fer.

Smith et Muir ont constaté que le fer est rapidement précipité en présence de tartrate d'ammoniaque en solution contenant de l'ammoniaque libre. Mais, dans de telles conditions, le fer contient du carbone.

Une solution de sulfate ferreux fut ainsi additionnée de 6 gr.

d'acide tartrique dissous dans l'eau, diluée à 150 cc., et rendue fortement alcaline par l'ammoniaque.

La solution, placée dans une capsule de platine, fut soumise à un courant de 0.115 ampère et 4 volts pendant six heures. Il avait été pesé 0.0477 gr. de fer et il fut trouvé 0.0486, la différence provenant du carbone précipité.

Les déterminations suivantes furent obtenues de la même manière et donnèrent les résultats ci-dessous :

Nos	Ampères.	Temps, heures.	Fer pris.	Fer trouvé.	Carbone.	
1	0.185	4	0.0620	0.0418	......	
2	0.115	14	0.0476	0.0487	0.0011	
3	0.115	6	0.0291	0.0294	0.0003	légèrement alcalin.
4	0.5	5	0.0476	0.0492	0.0014	
5	0.5	5	0.0351	0.0364	0.0013	

Nous voyons donc, d'après cela, que la quantité de carbone précipitée croît avec l'intensité du courant et la quantité d'ammoniaque libre présente.

L'auteur a remarqué que le sel de soude offre moins de résistance au passage du courant que le sel ammoniacal, et que, dans le cas des oxalates et des formiates, aucun dépôt de carbone ne se produit.

Après de nombreux essais, l'auteur propose donc la méthode suivante, modification de celle de Classen :

Mode opératoire.— On prélève 25 cc. d'une solution de sulfate ferreux, auxquels on ajoute 5 gr. d'oxalate d'ammoniaque. On chauffe légèrement. On ajoute ensuite 5 cc. d'une solution saturée de borax et on étend à 150 cc. On fait ensuite passer un courant de 0.02 ampère dans la solution froide, pendant seize heures. Vers la fin de l'opération, l'anode se couvre d'une pellicule légèrement brune. Un léger dépôt brun paraît aussi sur la capsule, déjà recouverte d'un dépôt de fer. On ajoute à ce moment de l'eau, jusqu'à recouvrir ce dépôt. Puis, on met en contact l'électrode positive avec le bord de la capsule, formant ainsi un court circuit. Le dépôt brun se dissout, et on fait de nouveau passer le courant pendant une demi-heure. La capsule est alors enlevée, lavée, séchée et pesée.

Le précipité est parfaitement adhérent et ne s'oxyde pas par les lavages à l'alcool et à l'éther. Les résultats sont très bons.

Dosage du nickel. — Ce dosage ne présente aucune difficulté. On l'obtient comme le précédent, et dans aucun cas le carbone ne se dépose.

Dosage du zinc. — La tendance de ce métal à se déposer à l'état spongieux et sa facilité d'oxydation sont les principales difficultés de ce dosage.

On peut éviter la tendance à l'oxydation par la présence de l'acide formique dans la solution, qui, en donnant de l'hydrogène, crée un milieu réducteur.

Mode opératoire. — On ajoute 3 cc. d'acide formique à une solution de sulfate de zinc, et la solution est partiellement neutralisée avec 1 gr. de carbonate de soude. On dilue ensuite à 150 cc. et on fait passer un courant de 0.02 ampère pendant trois heures.

Les résultats obtenus sont très bons. Le dépôt adhère bien, est compact et est également réparti sur la surface de la capsule. Il est de couleur gris clair, et, dans quelques cas, possède un lustre presque métallique. P. T.

Recherche de l'arsenic dans les papiers dits « tue-mouches ». — (*Rundschaü*, 1896, p. 326). — On met quelques fragments de papier à examiner dans un ballon ; on les arrose avec un peu de solution d'hydrogène sulfuré ; on acidifie par H Cl ; on bouche et on abandonne le tout à une douce chaleur. Au bout de quelques heures, l'arsenic s'est précipité sous forme de sulfure jaune. Comme on emploie aussi les sels de cadmium, de même que l'émétique, on peut également obtenir, suivant le cas, un précipité jaune de sulfure de cadmium, ou orangé de sulfure d'antimoine. On doit donc examiner le précipité suivant la marche ordinaire de l'analyse. Le précipité doit être essayé au chalumeau, sur le charbon, avec du carbonate de soude. Comme essai préalable, on peut recommander d'allumer le papier et lorqu'il est encore rouge de percevoir l'odeur. C. F.

Recherche et dosage de la magnésie dans les pierres calcaires. — MM. HERZFELD et FORSTER. — (*Zeits. Rübenind*, 1896, p. 285). — On dissout 0 gr. 5 de calcaire dans H Cl concentré ; on insolubilise la silice par dessiccation : on reprend par quelques gouttes H Cl et 10 cc. d'eau : on porte à l'ébullition ; on ajoute quelques gouttes AzO^3H, puis après quelques minutes, un léger excès de carbonate de chaux pur précipité. On filtre, on ajoute de l'eau de chaux; on bouche le vase; on agite et on observe s'il se produit un précipité de magnésie, immédiatement ou au bout de quelques instants.

Pour le dosage, on procède comme ci-dessus : on filtre quand tout est précipité ; on lave; on dissout dans H Cl; on précipite les traces de chaux par l'oxalate ; on filtre, et dans le filtrat on dose la magnésie par la méthode ordinaire, c'est-à-dire à l'état de pyrophosphate. C. F.

Acidimétrie et alcalimétrie. — M. WORMS (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, p. 394). — D'un travail comparatif sur les différentes méthodes et sur les corps employés dans l'analyse volumétrique ayant trait à l'acidimétrie et à l'alcalimétrie, M. Worms est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Le carbonate de soude employé pour les essais acidimétriques ne doit pas être légèrement calciné, comme on le recommande dans la plupart des traités d'analyse chimique, mais bien séché jusqu'à poids constant à une température de 150 degrés (Kiecling) ;

2° L'acide oxalique ($C^2O^4H^2 + 2H^2O$), recristallisé une première fois dans une solution à 2 pour 100 de HCl, puis dans l'eau distillée, s'obtient sans mélange de sels étrangers et se conserve sans s'effleurir dans les conditions habituelles de température et d'humidité ;

3° L'auteur donne la préférence au borax ($Bo^4Na^2O^7 + 10H^2O$) sur les autres corps servant dans l'acidimétrie, grâce à la facilité avec laquelle on peut l'obtenir pur et à la stabilité de ses solutions ;

4° Le procédé de Schaffgott permet de vérifier très rapidement le titre d'un acide (HCl, SO^4H^2) ;

5° Le titre de HCl pur se déduit d'une façon absolue du poids du chlorure d'argent. F. S.

Essai du papier-filtre (*Pharm. Post*, 1896, p. 252). — Un bon papier à filtrer doit présenter les caractères suivants : 1° il ne doit abandonner aucune matière soluble à l'eau distillée, après un grand nombre de passages, ce que l'on constate par l'évaporation à sec ; 2° une solution d'acide salicylique ne doit pas se colorer (fer) ; 3° le sulfhydrate d'ammoniaque ne doit ni noircir ni brunir le papier ; 4° l'eau iodée ne doit pas le bleuir ; 5° le traitement aux acides étendus, suivi de saturation par l'ammoniaque ne doit pas entraîner de chaux, de baryte ni de magnésie ; 6° après traitement aux alcalis étendus, la liqueur neutralisée ne doit donner aucun trouble ou précipité (matières grasses) ; enfin 7° le papier épuisé par l'ébullition avec de l'eau distillée doit fournir un liquide ne précipitant pas par le nitrate d'argent.

Les défauts 2, 3, 4 et 7 sont les plus fréquemment observés.

C. F.

Dosage du coton dans les tissus de laine. — M. C. JEHN (*Apoth. Ztg.*, 1896, p. 241). — On met 5 gr. du tissu réduit en fils dans un bécher de 1 litre, avec 200 cc. de lessive de soude à 10 pour 100 ; on porte lentement à l'ébullition (en vingt minutes environ) et on fait bouillir quinze minutes. La laine se dissout

entièrement. On filtre; on lave; on sèche à une douce chaleur; on laisse séjourner un peu à l'air libre et on pèse. On obtient ainsi le coton.

Lorsque le tissu est apprêté, il faut préalablement le traiter par HCl, puis le laver à l'eau chaude. C. F.

Analyse de saccharine — M. le docteur ECKENROTH (*Pharm. Ztg.*, 1896, p. 344). — L'auteur a analysé une saccharine; il a trouvé les résultats suivants :

Points de fusion, 218 degrés.

Humidité	0.227	pour 100
Cendres	0.248	—
Azote total	7.47	—
Teneur en saccharine	89.98	—

C. F.

Recherche des huiles grasses dans le baume de copahu. — M. E. HIRSCHSOHN (*Zeit. für Anal. chem.*, 1896, p. 238). — On prélève 20 à 30 gouttes de baume; on les mélange avec 2 cc. d'une solution alcoolique à 20 pour 100 de potasse; on fait bouillir; on laisse refroidir, et on ajoute un volume double d'éther. En présence d'huile, il se forme un mélange gélatineux. Dans le cas d'un baume pur, le mélange est le plus souvent clair ou très peu trouble, et parfaitement liquide. Cet état se maintient une heure et même plus longtemps. Jamais le liquide ne prend une consistance gélatineuse. 20 pour 100 d'huile d'olive sont très facilement décelés. 10 pour 100 ne donnent qu'un trouble à 15 degrés; à 0 degré, au bout de cinq minutes, on obtient une bouillie épaisse, tandis que, dans les mêmes conditions, le baume pur reste parfaitement fluide.

On reconnaît l'huile de ricin, ou les huiles grasses, en agitant le baume avec 3 volumes d'alcool à 95°. Il se forme un mélange trouble avec ou sans séparation de gouttelettes d'huile. 10 pour 100 d'huile d'olive donnent des gouttelettes huileuses après une-demi heure ou une heure de repos.

Le baume de gurjun est décelé par le traitement suivant : on fait bouillir 1 gramme de baume de copahu à essayer avec 3 gr. d'alcool à 95° et 1 gramme de chlorure stanneux, jusqu'à dissolution complète de ce dernier. Dans le cas du baume de gurjum, il se produit une coloration rouge intense, puis bleue. On décèle ainsi 1 pour 100 de ce dernier. La coloration devient confuse au bout d'une heure. Cette réaction est très caractéristique et permet de déceler le baume de gurjum, non seulement dans celui de copahu, mais encore dans les autres baumes et dans les huiles essentielles. C. F.

Sur l'indice de saponification d'après la méthode de Kœttstorfer. — M. H. HEILER (*Apoth. Ztg.*, 1896, p. 447). — Le procédé de Kœttstorfer est le suivant :

On dissout 1-2 gr. de graisse dans 25 cc. de lessive alcoolique de potasse N/2 en chauffant au bain-marie pendant un quart d'heure. La solution claire de savon est ensuite titrée par une liqueur N/2 d'HCl en présence de 1 cc. de phénolphtaléine à 1 pour 100.

Le dosage est souvent faussé par l'attaque du verre. Le verre d'Iéna est celui qui paraît le mieux résister.

Le procédé suivant est préférable au point de vue de l'exactitude des résultats :

Dans un ballon de 300 cc., en verre d'Iéna, on dissout 1 gr. 5 de graisse dans 25 cc. d'éther neutre, puis on ajoute 25 cc. de soude N/2 dans l'alcool. Il se produit un trouble qui est dissipé au bout de deux minutes. On chauffe alors à 80-90 degrés pendant quinze minutes et on obtient une solution alcoolique de savon sentant à peine l'éther. On rajoute 50 à 90 cc. d'alcool chaud et l'on titre l'excès d'alcali par une liqueur d'HCl N/2 avec la phtaléine du phénol comme indicateur. C. F.

Recherche de l'aldéhyde formique dans le lait. — M. THOMSON (*Chemical News*, 1895, p. 247). — L'auteur a indiqué que l'addition de 4 à 5 gouttes d'aldéhyde formique à 100 cc. de lait en assure la conservation pendant plusieurs semaines.

Pour rechercher cet agent conservateur, on distille 100 cc. de lait, jusqu'à ce que l'on obtienne environ 20 cc. de produit distillé. Ce produit est additionné de 5 gouttes de solution d'azotate d'argent ammoniacal et abandonné dans l'obscurité pendant douze à dix-huit heures.

La présence de l'aldéhyde formique est démontrée par la formation d'un précipité noir ou d'une coloration noire, suivant la quantité. A. D.

Sur la coloration du vitellus. — M. KRAL (*Pharm. Centralhalle*, 1896, p. 232). — D'après Kral, la coloration jaune du vitellus est due à la présence du fer. On le constate en agitant un jaune d'œuf avec HCl absolument pur et filtrant sur filtre lavé et débarrassé de toute trace de fer. La liqueur fournit les réactions caractéristiques du fer. Les poules dont les œufs possèdent un vitellus peu coloré, étant traitées par du saccharate de fer à petite dose, donnent des œufs normaux après quelque temps. C. F.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès de chimie appliquée de Paris. — Le deuxième Congrès international de chimie appliquée a tenu sa séance de clôture le 5 août, sous la présidence de M. H. Boucher, ministre du commerce. Après un discours de M. Lindet, président du Congrès, M. Dupont, secrétaire général, a donné lecture de son rapport résumant les travaux du Congrès. Le ministre a pris ensuite la parole. Il a félicité les organisateurs du Congrès et a remercié les savants étrangers délégués des diverses puissances qui avaient apporté leur concours. Le Congrès a enfin décidé qu'il serait tenu à Vienne (Autriche), en 1898, un troisième Congrès international de chimie appliquée.

Nous rendons compte ici du résumé des travaux accomplis dans les dix sections dont se composait le Congrès.

Section I. — Sucrerie.

Cette section, qui comprend plus de 500 adhérents, a tenu sept séances présidées successivement par MM. Gallois, Fischmann, Dr Herzfeld, Ventre Pacha, elle a discuté de nombreuses questions se rattachant à la fabrication du sucre et à l'analyse des produits de la sucrerie.

MM. Pellet, Beaudet, Battut, Baudry, Aulard, Deutsch, Horsin-Dion, Flourens, Ligier, Hignette, Fishmann, Kramers, Sidersky, de Beaufret, de Grobert, Cotrait, Manoury, Matignon, Zancaron, Courtonne, Weisberg, Sades, Herzfeld, Tirpitz, Setlik, Demichel, etc., ont fait tour à tour connaître les perfectionnements apportés dans les diverses phases de la fabrication : emploi des différents agents épurants, chaux, baryte, acide sulfureux, filtration des jus et des sirops, etc.

Dans une magistrale étude, M. Battut a fait voir tout le parti que la sucrerie pourra tirer un jour de l'électricité comme moyen d'épuration des jus sucrés.

L'unification des méthodes d'analyse employées pour le contrôle de la fabrication du sucre a fait l'objet de discussions très approfondies, à la suite desquelles un *modus operandi*, élaboré par la Société chimique de Prague et défendu par son représentant, M. Setlik, a été adopté dans ses parties essentielles. On a substitué, pour la conservation des jus ou sirops destinés à l'analyse, le bichlorure de mercure au sulfure de carbone, proposé par la commission autrichienne. Ces méthodes auraient l'avantage, si tous les chimistes sucriers veulent les suivre, de rendre comparables entre eux les résultats obtenus dans les usines de tous les pays.

L'emploi du papier de tournesol comme indicateur pour la détermination de l'alcalinité des produits colorés a été adopté comme étant le seul exact.

Une discussion très intéressante sur les procédés de la diffusion appliqués à l'extraction du sucre de canne a clos les travaux importants de cette section, qui n'avait pas moins de cinquante questions à son ordre du jour. (*A suivre.*)

Le Gérant : C. CRINON.

8001. — Paris. Impr. Ed. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Différenciation des diverses aldéhydes au moyen des phénols et des divers phénols, au moyen des aldéhydes ;

par MM. BARBET et JANDRIER.

Lorsque, dans un tube à essai, on met quelques centigrammes d'acide phénique en neige, qu'on verse par-dessus environ 2 cc. d'un alcool à haut degré, contenant une trace d'aldéhyde et qu'enfin l'on ajoute 1 cc. d'acide sulfurique pur, on voit se manifester des réactions colorées, qui varient avec l'espèce de l'aldéhyde qui existe dans l'alcool.

Il faut faire couler l'acide sulfurique le long des parois du tube ; il se rassemble au fond, et l'on examine, tout d'abord, les teintes qui se forment au plan de séparation des deux liquides, ainsi que leur ordre de superposition.

Au bout de quelques instants, on agite peu à peu le tube, pour mélanger le tout, et on observe à nouveau la teinte résultante ; c'est un nouvel indice très caractéristique dans certains cas.

Ainsi, prenons un alcool contenant un 10,000^e d'acroléine (aldéhyde acrylique) et traitons-le comme ci-dessus ; nous remarquerons, au plan de séparation, une nuance jaune en dessous (dans l'acide) et une nuance violette en dessus (dans l'alcool). Après agitation, la teinte jaune disparaît complètement, et il ne reste plus qu'une jolie nuance héliotrope, tout à fait caractéristique de l'acroléine.

Dans les mêmes conditions, l'aldéhyde formique, dont l'odeur rappelle beaucoup celle de l'acroléine, ne donne rien du tout, tandis que, si l'on remplaçait l'acide phénique par l'acide gallique, ce serait l'acroléine qui ne donnerait rien, et l'aldéhyde formique fournirait la réaction suivante : au plan de séparation, teinte jaune par-dessous, passant rapidement au vert par suite du développement d'une belle teinte bleue, qui se localise au-dessus. Par agitation et pour une solution d'aldéhyde formique à 1/10,000, on obtient une teinte héliotrope qui passe au saumon ; au bout de quelques minutes, la solution au 1/1,000 donne une intense coloration vert sale.

De tous les corps à fonction phénolique, le pyrogallol seul était déjà utilisé pour déceler la présence des aldéhydes dans les alcools.

En étudiant successivement l'α-naphtol, le β-naphtol, la résorcine, l'hydroquinone, le pyrogallol, la phloroglucine, nous

avons obtenu des réactions colorées diverses pour les différentes aldéhydes ; le tableau ci-joint résume nos résultats.

Par extension, nous avons essayé le gaïacol, le thymol, l'acide gallique, le salol et le camphre, et nous nous proposons de continuer nos recherches dans le même sens.

Le crésylol et l'acide rufigallique ne nous ont pas donné de résultats intéressants.

Le β-naphtol donne une réaction caractéristique pour l'aldéhyde benzoïque (rouge cramoisi), tandis que, pour presque toutes les autres, il donne une coloration jaune, avec fluorescence verte assez uniforme. Ce réactif est donc indiqué pour totaliser les aldéhydes des diverses espèces contenues dans un alcool. Il est extrêmement sensible (on peut caractériser environ 1/200,000e d'aldéhyde acétique), et nous croyons qu'il remplacerait avec avantage le chlorhydrate de métaphénylène diamine et le bi-sulfite de rosaniline.

L'hydroquinone pourrait également servir de réactif global, parce que toutes les aldéhydes donnent, avec ce phénol, à peu près la même teinte jaune orangé. De plus, les divergences d'intensité vis-à-vis des diverses aldéhydes, sont beaucoup moindres que les écarts, parfois considérables, fournis par les méthodes actuelles, au bisulfite de rosaniline, etc.

Pour les analyses quantitatives, on aura soin d'opérer sur 0 gr. 1 d'hydroquinone, 2 cc. d'alcool à essayer et 1 cc. d'acide sulfurique pur ; la teinte obtenue, arrivée à son maximum d'intensité, sera comparée à une échelle de teintes types établies avec des dilutions de brun Bismarck, comparativement à des solutions d'aldéhyde acétique de titre connu et traitées dans des conditions identiques.

La phloroglucine pourra aussi être avantageusement employée comme réactif global ; pour les teintes types, on se servira de jaune d'aniline.

Il est important que l'acide sulfurique employé soit chimiquement pur. Dès qu'il contient des traces de produits nitreux, on a des réactions accessoires d'une extrême sensibilité. Avec la résorcine, par exemple, le plan devient d'un bleu intense magnifique ; au-dessus, une jolie teinte rouge, comme celle qui termine le spectre solaire ; au-dessous, dans l'acide, une teinte vert pâle. Ce phénomène, extrêmement remarquable, doit être signalé tout spécialement pour déceler la présence de produits nitreux, soit dans l'acide sulfurique, soit partout ailleurs.

Les réactions que nous venons de signaler pour les aldéhydes permettront, par réciprocité, de reconnaître et de distinguer les divers phénols.

On caractérisera l'acide phénique par l'acroléine, qui donne

Tableau des réactions coloriées produites par diverses aldéhydes sur quelques corps à fonction phénolique.

Noms des réactifs	ALDÉHYDE ACÉTIQUE			ALDÉHYDE ACRYLIQUE			ALDÉHYDE PYROMUCIQUE			Aldéhyde formique du commerce	Aldéhyde valérique	Aldéhyde benzoïque	Acétal
	1/1,000 au plan de séparation	1/10,000 au plan de séparation	1/10,000 après agitation	1/1.000 au plan de séparation	1/10,000 au plan de séparation	1/10,000 après agitation	1/1,000 au plan de séparation	1/10,000 au plan de séparation	1/10,000 après agitation	1/1,000 au plan de séparation	1/1000 au plan de séparation	1/1,000 au plan de séparation	1/1.000 au plan de séparation
AC. PHÉNIQUE.	J. orangé	J. orangé faible	Rien	Beau violet j. dessous	Mêm. carac. plus faibles	Héliotrope	Jaune brun pass. au noir	Jaune brun	Brun clair	Rien	J. orangé faible	Jaune	Rien
α-NAPHTOL	Jaune brun	Jaune	J. légèrem. fluorescent	Jaune brun	Jaune brun lég. fluores.	Jaun. citron	Rouge violet	Rouge gros bleu dessus	Violacé instable	Jaune brun légèr. fluor.	Jaune	Oran. rouge	Jaune brun
β-NAPHTOL	J. brillant av. fluoresc.	Jaune fluorescent	Jaune fluorescent	Beau jaune fluorescent	J. fluoresc.	J. légèrement fluor	Beau rouge groseil. lorsq. tombe l'ac., br. vert après	Carmin	Jaunâtre	J. orangé fluoresc.	Jaune sans fluores.	Rouge cramoisi av. troub. lait.	Beau jaune av. fluoresc.
RÉSORCINE	Jaune	Jaune	Rien	Rouge cramoisi bleu dessus	Légèrement rose violacé	Rosé	Br. vert des.	Jaune	Jaune brun variable	Rosé, saum.	Jaune	J. orangé	Jaune avec marbr. vertes
HYDROQUINONE (1)	J. orangé	J. orangé	Jaune	J. orangé	J. orangé	Jaune brun	Jaune brun	Presq. rien	Légèrement bistré	J. orangé	J. orangé	J. orangé	J. orangé
PYROGALLOL	J. orangé rosé dessus	Mêm. carac. plus faibles	Légèrement rose violacé	Oran. rouge viol. dessus	Violet	Rose saumon	J. passant rap. au noir	Jaune viol. dessus	Rouge viol	Jaune brun faible	J. orangé	J. orangé	J. orangé
PHLOROGLUCINE (2)	Jaune	Jaune	Jaune	Rouge ponceau	Jaune	Jaune	Orang. rouge vert dessus	Jaune verdâtre	Rouge viol.	Jaune brun	J. orangé	Oran. rouge	Jaune d'or
GAIACOL	J. orangé faible	J. orangé faible	Tr. légèrement rose	Jaune brun rouge	J. orangé faible	Saumon	Jaune brun noir	Jaune brun	Brun rouge	Roug. gros.	Jaune rouge	J. orangé rouge groseille dessus	Jaune rouge
THYMOL	J. orangé	Tr. légèrement jaune	Rien	Jaune brun bleu dessus	Tr. légèr. j. bleu dessus,	Bleu	J. orangé verdât. fluo.	Jaune	Violacé	Jaune carm. dessus	Jaune	J. orangé	Jaune pâle
AC. GALLIQUE	Rien	Rien	Rien	Légèrement jaune	Presq. rien	Légèrement jaunâtre	Rien	Rien	Rien	J. pass. au vert dessus belle teinte bleue	Rien	Rien	Rien
SALIC. de PHÉNYLE	J. légèrement orangé	Tr. légèrement jaune	Rien	Jaune brun	Beau violet	Héliotrope	Jaune brun noir	Jaune	Rien	Très lég. coloré trouble laiteux	Très légèrement jaune	J. orangé	Tr. légèrement jaune
CAMPHRE	J. tr. faible	J. tr. faible	Presq. rien	Jaune	J. tr. faible	Jaune vieux vin	Rouge brun bleu dessus	Rouge violacé	Violacé	J. tr. faible	J. tr. faible	J. tr. faible rosé dessus	Jaune

(1) Les colorations fournies par l'hydroquinone sont comparables à des dilutions de « Brun Bismarck ».

(2) — — la phloroglucine — — « Jaune d'aniline ».

une teinte héliotrope ; l'α-naphtol, par le furfurol (rouge violet) ; le β-naphtol, par l'aldéhyde benzoïque, etc...

C'est l'acroléine et le furfurol qui fourniront le plus de réactions typiques. En opérant avec des dilutions d'aldéhydes au millième, on aura des réactions colorées très faciles à différencier.

Recherche et dosage du bicarbonate de soude dans le lait.

Nous avons reçu, en réponse à une question posée par un de nos lecteurs dans le numéro du 15 juin des *Annales de chimie analytique*, la réponse suivante de M. Padé, dont nous détachons la partie relative à la question :

De tous les sels, dits *conservateurs*, qui sont ajoutés au lait pour retarder la formation du *coagulum*, le bicarbonate de soude est le plus fréquemment employé. Un grand nombre de procédés ont été proposés pour retrouver la présence de ce sel dans le lait. Un seul donne réellement des renseignements suffisants : il consiste à doser l'alcalinité des cendres solubles.

C'est en étudiant le degré d'exactitude et de sensibilité de ce procédé que je suis arrivé à trouver une méthode certaine, non seulement de recherche qualitative, mais encore de dosage du bicarbonate de soude dans le lait.

La méthode est basée sur ce que l'alcalinité des cendres solubles du lait pur est presque nulle, tandis qu'elle devient dosable quand il y a addition de bicarbonate de soude.

J'ai fait plus de cent essais sur des laits purs, et j'ai toujours constaté qu'une goutte d'une solution titrée, normale décime, d'acide sulfurique, était suffisante pour rendre acides les cendres de 10 cc. de lait. Il semblait donc que le dosage de l'alcalinité des cendres solubles du lait devait suffire pour doser la quantité de bicarbonate qui aurait pu y être ajoutée. Je n'ai jamais obtenu ce résultat, et je n'ai pu retrouver dans un lait pur, additionné de bicarbonate, que 0 gr. 34 à 0 gr. 40 de ce sel. La méthode, suffisante pour reconnaître la présence du sel conservateur, était donc sans valeur pour son dosage.

J'ai alors essayé le dosage de l'alcalinité totale des cendres du lait, en opérant ainsi qu'il suit : on fait les cendres de 10 cc. de lait ; on les additionne, après les avoir pesées, de 10 cc. d'une solution normale décime d'acide sulfurique ; on porte à une température de 90-95 degrés, jusqu'à dissolution complète des cendres, et au moins pendant dix minutes ; on titre alors l'excès d'acide au moyen d'une solution décime de potasse, en se servant de phtaléine comme indicateur. Le nombre de cc. d'acide disparu, multiplié par 0 gr. 0084, donne, en bicarbonate de soude ($NaHCO^3$), l'alcalinité des cendres.

Mes essais ont porté sur 76 laits provenant de vaches de races différentes et prélevés par les experts-inspecteurs du Laboratoire municipal

de Paris sur le produit de traites opérées devant eux. Le tableau suivant donne la moyenne des résultats que j'ai obtenus :

RACES des vaches.	NOMBRE des essais.	NOMBRE des vaches.	CENDRES pour 100.			ALCALINITÉ pour 100 calculée en bicarbonate de soude.			ALCALINITÉ pour 100 calculée en bicarbonate de soude et ramenée à 0 gr. 6 de cendres pour 100.		
			Maximum.	Minimum.	Moyenne.	Maxima.	Minima.	Moyenne.	Maxima.	Minima.	Moyenne.
Hollandaises	27	79	0.82	0.56	0.71	0.195	0.128	0.165	0.176	0.122	0.144
Normandes.........	16	43	0.80	0.62	0.69	0.195	0.143	0.173	0.176	0.130	0.149
Flamandes	11	27	0.84	0.55	0.70	0.195	0.113	0.160	0.161	0.113	0 138
Picardes	6	23	0.76	0.62	0.68	0.175	0.135	0.153	0.169	0.113	0.136
Suisses....	6	16	0.89	0.65	0.76	0.190	0.150	0.165	0.146	0.120	0.148
Mélange de diverses races.............	10	31	0.80	0.62	0.71	0.188	0.150	0.172	0.156	0.135	0.145
	76	219	0.89	0.55	0.71	0.195	0.113	0.165	0.176	0.113	0.143

La différence d'alcalinité entre les chiffres extrêmes est de 0 gr. 082 pour 100 ; il était donc encore impossible, par cette méthode, de retrouver 1 gramme de bicarbonate par litre dans un lait quelconque. En ramenant l'alcalinité à un même poids de cendres, 0 gr. 6 pour 100, la différence n'est plus que de 0 gr. 063. Le résultat est donc le même que celui obtenu par le dosage de l'alcalinité des cendres solubles ; l'essai ne donne encore que des renseignements qualitatifs. Cependant, si l'on peut comparer l'alcalinité du lait pur avec celle du lait additionné de bicarbonate de soude, la différence des deux alcalinités est égale, exactement, au poids du bicarbonate ajouté.

C'est en recherchant les causes de la disparition partielle de l'alcalinité des cendres d'un lait additionné de bicarbonate, que j'ai été amené à trouver un procédé exact de dosage de ce sel. En effet, pendant l'incinération, la majeure partie du carbonate de soude formé se transforme en phosphate de soude et en carbonate de chaux.

D'après cette réaction, les cendres solubles du lait additionné de bicarbonate contiennent du phosphate de soude, et, comme les cendres d'un lait pur ne renferment que des traces non dosables d'acide phosphorique, il suffit donc d'y doser l'acide phosphorique pour connaître la quantité de bicarbonate passé à l'état de phosphate de soude. Le dosage de l'alcalinité donne le reste du bicarbonate qui n'a pas été transformé. L'alcalinité des cendres solubles d'un litre de lait est, en moyenne, de 0 gr. 0403 en bicarbonate de soude ($NaHCO^3$). Pour effectuer ces deux dosages, je me suis arrêté à la méthode suivante : on fait les cendres de 25 cc. de lait ; on les dissout dans l'eau, et, dans la solution, on dose l'alcalinité au moyen d'une solution titrée, normale décime, d'acide sulfurique ; le volume obtenu, multiplié par 0 gr. 0084, donne la quantité non transformée en phosphate dans 25 cc. de lait ; en multipliant par 0 gr. 0336, on obtient directement la quantité centésimale. Dans cette

solution neutre, additionnée de 2 cc. environ d'une solution faiblement acétique d'acétate de soude à 10 pour 100, on dose l'acide phosphorique au moyen d'une liqueur titrée d'acétate d'urane.

Le titre de la liqueur d'urane s'obtient d'après la formule de réaction suivante :

$$4(NaHCO^3)+(PhO^4)^2Ca^3=2PhO^4Na^2H)+3CO^3Ca+CO^2+H^2O,$$

d'après laquelle 336 gr. de bicarbonate de soude donnent 284 gr. de phosphate de soude, soit, pour 1 gr. de bicarbonate, 0 gr. 84523 de phosphate de soude, contenant 0 gr. 4226 d'acide phosphorique.

Il suffirait donc d'avoir une liqueur d'acétate d'urane pouvant précipiter par litre 0 gr. 4226 d'acide phosphorique; 1 cc. de cette liqueur équivaudrait à 0 gr. 001 de bicarbonate de soude. Mais il est préférable, puisque l'on opère sur 25 cc. de liquide, de faire une liqueur deux fois et demie plus forte; on obtient ainsi directement la teneur en centièmes du bicarbonate, et on augmente la sensibilité de la fin de la réaction.

Pour titrer la liqueur d'urane, on fait une solution contenant 3 gr. 11 de phosphate de soude et d'ammoniaque par litre, et on titre avec elle une liqueur d'acétate d'urane, de façon que les deux solutions se correspondent volume à volume. 1 cc. de la liqueur d'urane équivaut à 0 gr. 01 de bicarbonate de soude pour 100 cc. de lait.

Le dosage se fait à la façon ordinaire, soit à la touche au ferrocyanure, soit au moyen de la coloration verte que prend la teinture de cochenille en présence d'une trace d'acétate d'urane. Ce procédé est plus sensible, en raison de la dilution de la liqueur d'urane.

En additionnant les poids pour 100 donnés par l'alcalinité et le dosage de l'acide phosphorique, on obtient le poids total de bicarbonate de soude ajouté à 100 cc. de lait. En opérant ainsi, le plus grand écart que j'ai obtenu a été de 0 gr. 008 de bicarbonate pour 100 en plus de la quantité ajoutée. L. Padé.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage optique de l'acide sulfurique. — M. Aglot (*Bull. Soc. Chim.*, 5 juillet 1896, p. 855). — L'auteur s'est proposé de doser l'acide sulfurique en se servant de l'appareil auquel il a donné son nom et qui sert à apprécier l'opacité des liquides. Dans l'appareil Aglot, les opacités sont mesurées par l'épaisseur du liquide trouble nécessaire pour intercepter la vue d'une lumière.

M. Aglot a constaté que, dans le cas de la précipitation de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, l'opacité du liquide était très variable et dépendait de la dilution, de l'acidité du liquide, de sa température et de la manière de verser le chlorure de baryum (celui-ci étant introduit avec une mesure ou avec une pipette, versé directement ou le long des parois, rapidement ou lentement).

Il cite une série d'expériences faites dans des conditions variées. Il conclut de ces expériences que le dosage optique de l'acide sulfurique en liqueur aqueuse n'est pas possible.

L'auteur a essayé alors d'opérer en liqueur alcoolique, et il a pu constater alors plus de régularité dans l'opacité. En liqueur alcoolique, entre 6 et 20 degrés, le dosage devient possible, mais présente des inconvénients. Le degré alcoolique de liqueur qui paraît être le plus favorable est entre 22 et 26 degrés.

La solution de sulfate à doser est portée à 30 cc. Son degré alcoolique doit être alors compris entre 22 et 26 degrés ; son acidité représentée par 0 cc. 80 de HCl pur et la température comprise entre 15 et 20 degrés. Le chlorure de baryum doit être versé très brusquement sur le sulfate, de façon qu'il y ait choc, et, après précipitation, on agite par coups secs.

Causes des variations d'opacité. — Les causes des variations d'opacité sont liées intimement aux variations de la forme et de la dimension des particules qui constituent le précipité, et, à ce point de vue, les observations faites par M. Aglot méritent d'être rapportées.

En solution aqueuse, quand il n'y a pas d'acide, le précipité, vu au microscope, paraît amorphe. Avec 0 cc. 3 d'HCl pour 25 cc. de solution de sulfate, les particules sont fuséiformes, très amincies, ajourées comme une dentelle. Quand la quantité d'acide augmente, les particules prennent la forme de deux fers de lance les pointes en dehors, réunis à leur base par un nœud. Leur surface est marquée de petits points qui, pour 0 cc. 60 d'HCl, sont assez nombreux pour modifier les contours. Quand on dilue, les particules deviennent plus petites.

Au fur et à mesure qu'on met de l'acide, la forme générale restant la même, la surface devient plus nette, la longueur diminue, le milieu renfle, et, quand on atteint 1 cc. 8 d'HCl, le contour est un losange parfait, à lignes accentuées et à surface uniforme. Les dimensions de ces losanges augmentent avec l'acide et diminuent très rapidement avec la dilution.

En élevant la température avant précipitation, on atteint plus rapidement la forme extrême du losange à fortes dimensions. Elle est obtenue, à une température voisine de l'ébullition, avec 0 cc. 96 d'HCl.

D'une manière générale, en solution aqueuse, le volume et la pureté des particules augmentent, et, par conséquent, l'opacité correspondante diminue, avec la quantité d'acide, la concentration de la solution de sulfate, la température et le ralentissement de la vitesse d'arrivée du chlorure de baryum.

En solution alcoolique, on retrouve la succession des mêmes formes de fer de lance aboutissant au losange, quand on aug-

mente progressivement la quantité d'acide, mais la sensibilité aux variations de température et au mode de mélange des deux liquides, l'état de concentration, influent bien moins sur la nature du précipité.

Dans les degrés alcooliques inférieurs, pour une acidité moyenne, on trouve encore à la surface des particules quelques grains, qui disparaissent quand le degré alcoolique augmente, et, à 20 degrés, les surfaces sont absolument nettes. Toutes choses égales, les particules de sulfate de baryte sont de volume plus faible en solution alcoolique qu'en solution aqueuse. Vers 20 degrés alcooliques, elles ont la forme de bâtonnets très petits, isolés ou groupés en croix et étoiles.

Observations relatives au dosage par la méthode ordinaire. — Pour que ce dosage soit facile et exact, il convient d'obtenir des particules assez grosses pour qu'elles se séparent bien, ne passent pas à travers le filtre et se laissent laver facilement. Il faut aussi éviter la formation de précipités secondaires, parfois difficiles à séparer. On se trouve précisément dans ce cas en suivant les prescriptions classiques, qui consistent à étendre la liqueur de sulfate, à l'acidifier convenablement et à précipiter à une température voisine de l'ébullition. Pour bien éviter les entraînements de sels de baryte étrangers, M. Aglot recommande la reprise du précipité par HCl étendu. Il indique aussi que la précipitation se fait dans d'excellentes conditions en liqueur alcoolisée avec 20 à 25 pour 100 d'alcool, 3 pour 100 d'HCl, en opérant à 25 à 30 degrés et en versant le chlorure de baryum par filet mince le long des parois. La dilution de 2 à 4 gr. de sulfate de potasse par litre est la plus favorable dans tous les cas.

X. R.

Dosage du manganèse en présence de l'acide phosphorique. — M. G. VIARD (*Bull. Soc. chim.*, 5 août 1896, p. 973). — La méthode de Hannay pour le dosage du manganèse, sous forme de peroxyde, obtenu en projetant par petites portions du chlorate de potasse dans la solution de manganèse très fortement acide et chauffée à 100 degrés, devient inapplicable en présence de l'acide phosphorique.

En effet, d'après l'auteur, lorsqu'on chauffe une solution contenant du manganèse et de l'acide phosphorique avec de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, il ne se précipite pas du peroxyde de manganèse, mais un phosphate de sesquioxyde $Mn^2O^3Ph^2O^5 + 3H^2O$, phosphate tribasique, bien qu'il prenne naissance dans une liqueur extrêmement acide.

Ce sel, signalé pour la première fois par Laspeyres (*Journ. f.*

prakt. Ch., 1877), a été préparé depuis par Christensen, en 1883, en chauffant l'acétate manganique ou le nitrate manganeux avec de l'acide phosphorique ; on l'obtient alors avec 2 molécules d'eau.

Dès lors, en appliquant la méthode d'Hannay en présence d'acide phosphorique, tant que cet acide dépassera la proportion de 1 équivalent d'acide phosphorique pour 1 équivalent de manganèse, il se précipitera du phosphate manganique, transformé par calcination en pyrophosphate manganeux blanc rosé ; mais, pour une faible proportion d'acide phosphorique, le phosphate sera plus ou moins mélangé d'oxyde, qui communiquera une teinte plus ou moins foncée au produit calciné.

Cette méthode ne peut être employée pour doser le manganèse à l'état de pyrophosphate, car la précipitation n'est pas complète ; d'autre part, le phosphate trimanganique passe facilement à travers les filtres, ce qui en rend le lavage difficile. X. R.

Dosage volumétrique de l'acétone urinaire. — M. F. MARTZ (*Bulletin commercial*, juillet 1896, p. 321). — L'auteur, ayant eu à suivre les variations journalières de l'acétone dans les urines des diabétiques, a appliqué au dosage de ce corps le procédé donné par M. Bardy, pour son dosage dans les méthylènes commerciaux.

On sait que les solutions titrées nécessaires pour opérer ce dosage sont les suivantes :

1° Solution N/5 d'iode dans l'iodure de potassium (25 gr. d'iode et 50 gr. d'iodure par litre).

2° Solution N/10 d'hyposulfite de soude (24 gr. 8 par litre).

3° Solution d'acide sulfurique à 10 pour 100.

4° Solution de soude caustique à 8 pour 100.

5° Eau amidonnée à 2 pour 100.

Mode opératoire. — On distille dans une petite cornue 50 cc. d'urine à analyser, additionnée de 1 cc. d'acide phosphorique médicinal. On a soin de faire circuler dans le réfrigérant un courant d'eau rapide, et on recueille le produit distillé dans un ballon fermé par un bouchon de liège à deux trous, dont l'un communique avec le réfrigérant et l'autre avec l'atmosphère par un long tube. On recueille 20 cc. de liquide distillé.

On prend alors deux ballons de 250 cc. Dans le premier, on met 30 cc. de la solution de soude, 5 cc. du liquide distillé et 25 cc. de la solution d'iode.

Le second ballon sert à titrer la solution d'iode. On y place 30 cc. de solution de soude, 5 cc. d'eau distillée et 25 cc. de solution d'iode. On laisse réagir dix minutes au moins et vingt

minutes au plus, après quoi on ajoute, dans chaque ballon, 30 cc. d'acide sulfurique.

Les solutions prennent une teinte jaune brun due à l'iode mis en liberté. On titre celui-ci au moyen de la solution d'hyposulfite. L'eau amidonnée, ajoutée presque à la fin, permet de déterminer exactement le point final de la réaction.

Soit N et N' les quantités d'hyposulfite employées pour décolorer les liqueurs ; on aura l'acétone contenu dans les 5 cc. de liquide distillé par la formule :

$$(N - N') \times 0{,}001214.$$

Si l'urine contient peu d'acétone, on doit prendre 10 ou 15 cc. de liquide distillé au lieu de 5 cc. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Analyse d'une pyrite contenant du thallium. — M. I. A. ANTIPOFF (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, p. 384). — En examinant une pyrite du genre marcassite et provenant des mines de calamine de Pologne, l'auteur y a trouvé une quantité fort notable de thallium. Cette pyrite avait la composition suivante :

Fer.......	47.831.	
Soufre....	44.772.	
Arsenic...	0.783.	
Thallium..	0.311.	Dans un autre échantillon on a trouvé 0 gr. 532 pour 100 de thallium.
Silice.....	2.840.	
Zinc......	Traces.	

F. S.

Détermination du tannin dans les vins. — M. E. MANZATO (*Rivista di viticoltura e di enologia di Conegliano*, 1896, p. 147-152). — La détermination du tannin dans les vins n'a pu se faire, jusqu'ici, avec une exactitude satisfaisante, à cause de la nature mal définie des principes tanniques du vin. On rencontre bien dans tous les vins l'œnotannin, qu'on peut obtenir en poudre presque incolore, qui est le véritable principe tannique des vins et qui diffère, par bien des propriétés, du tannin de la noix de galles ou acide gallotannique ; mais, à part cet œnotannin, il y a, dans les vins blancs et dans les vins rouges, d'autres substances de nature peu connue, qui font partie des matières colorantes, qui existent en quantité quelquefois considérable, qui ont des réactions se rapprochant de celles de l'acide

œnotannique et que la plupart des méthodes d'analyse dosent en bloc avec celui-ci.

Dans la dégustation d'un vin, la sensation astringente ou tannique que l'on perçoit est due à l'action de l'œnotannin et à celle des autres principes astringents, de sorte que le palais reçoit l'impression de l'ensemble de toutes les substances astringentes, c'est-à-dire de la *fonction tannique* totale du vin. C'est sur cette seule impression que l'œnotechnicien se base pour faire au vin les corrections ou les traitements qu'il croit opportuns. Mais, si la connaissance de la fonction tannique totale est le côté le plus intéressant au point de vue technique et pratique, la détermination de l'œnotannin prend une importance considérable, au point de vue scientifique, dans l'étude chimique du vin.

I. *Détermination de la fonction tannique totale.* — Les laboratoires italiens donnent la préférence à la méthode Carpené, à l'acétate de zinc ammoniacal, parce qu'avec cette méthode, convenablement employée, tous les composés tanniques sont précipités, sans rendre insolubles d'autres composés, tels que les principes colorants non tanniques, l'acide gallique, etc. Ce sont ces raisons qui, non-seulement pour la détermination de la fonction tannique du vin, mais pour bien d'autres substances analogues, la rendent plus généralement applicable que toutes celles qui ont été proposées en Italie et à l'étranger; aussi, mérite-t-elle d'être retenue.

La preuve, c'est qu'avec les autres méthodes de détermination, telles que, par exemple, celles basées sur l'absorption du tannin au moyen de la poudre de peau, du noir animal et de la gélatine, si l'on peut précipiter complètement le tannin, des quantités notables d'autres substances non tanniques peuvent aussi être absorbées. De plus, le noir animal, qui est employé dans la méthode officielle allemande Lowenthal-Neubauer pour doser le tannin et la matière colorante, exerce sur la solution tannique une action particulière, probablement oxydante, qui cause une erreur, en ce sens que les produits qui dérivent de cette oxydation partielle ne sont pas absorbés par le noir animal et agissent sur le permanganate.

De nombreuses modifications ayant pour but d'améliorer la méthode de Carpené ont été proposées, celle entre autres des docteurs Martelli et Vigna, et, plus récemment, celle de Chiaromonte.

Ce dernier a proposé de tenir séparée la solution d'ammoniaque de celle d'acétate de zinc, ayant observé que l'ammoniaque en excès exerce une action oxydante et dissolvante sur le tannate de zinc; de plus, pour le titrage de la solution tannique, il conseille

de suivre la méthode de Lowenthal, qui permet de reconnaître plus facilement le terme de la réaction. Sans adopter de telles modifications, l'auteur a considéré cependant comme opportun d'abandonner l'usage de la solution de tannin pur dans le titrage du permanganate et d'y substituer l'acide oxalique.

Voici, d'ailleurs, sa méthode.

Les solutions nécessaires sont :

a. Solution de permanganate de potasse (2 gr. dans un litre d'eau).

b. Solution décinormale d'acide oxalique (6 gr. 3 dans un litre d'eau).

c. Solution de carmin d'indigo (30 gr. dans un litre d'eau — on chauffe la solution à 70°, puis on filtre).

d. Solution d'acétate de zinc (10 gr. dans un litre d'eau).

e. Ammoniaque diluée à 10 pour 100.

f. Acide sulfurique dilué à 1 pour 5.

Titrage du permanganate avec l'acide oxalique. — A 10 cc. de solution décinormale d'acide oxalique, on ajoute 80 cc. d'eau et 10 cc. d'acide sulfurique (1:5), et on chauffe à 60 degrés environ ; on fait ensuite tomber goutte à goutte la solution de permanganate, jusqu'à faible coloration rose ; on répète l'essai deux ou trois fois, en opérant de la même manière.

Le nombre de cc. de permanganate employés correspond à 0.04157 de tannin.

Titrage de la solution de carmin d'indigo. — On met dans une grande capsule de porcelaine 20 cc. de la solution d'indigo ; on dilue avec 500 cc. d'eau ; on ajoute 10 cc. d'acide sulfurique (1:5), et, agitant continuellement avec une baguette de verre, on fait couler petitement, puis goutte à goutte, la solution de permanganate de potasse. On arrête l'opération lorsqu'on atteint une teinte jaune doré avec une pointe de vert. On note cette teinte, et on doit toujours s'y arrêter lorsqu'on dose le tannin dans le vin.

Préparation du vin et titrage du tannin. — 50 cc. de vin (25 cc. seulement pour les vins très tanniques) sont mis à évaporer au bain-marie dans une capsule de porcelaine, jusqu'à réduction de moitié ; puis le vin est saturé par l'ammoniaque, jusqu'à réaction nettement alcaline. On ajoute alors 15 à 20 cc. de solution à 10 pour 1000 d'acétate de zinc et 2 cc. d'ammoniaque à 10 pour 100. On chauffe légèrement pendant quelques minutes, en agitant avec une baguette de verre ; puis, on laisse refroidir.

On filtre rapidement sur un bon filtre sans plis, et on lave le précipité avec de l'eau chaude. On dissout ensuite le tannate de zinc avec 15 à 20 cc. d'acide sulfurique (1:5) ; on recueille le filtratum dans une grande capsule ; on y ajoute 20 cc. de la solu-

tion de carmin d'indigo, puis un demi-litre d'eau environ; finalement, on y verse, en agitant toujours, la solution titrée de permanganate jusqu'à teinte caractéristique.

En déduisant du nombre de cc. de la solution de permanganate employé le nombre correspondant au titrage du carmin d'indigo, le nombre de cc. restant, multiplié par le titre de 1 cc. de permanganate, donne la quantité de tannin contenue dans les 50 cc. ou 25 cc. du vin mis en expérience.

II. *Détermination de l'acide œnotannique.* — On emploie la méthode de Carpené, qui est basée sur la propriété que présente un mélange à parties égales d'éther acétique et d'éther éthylique de dissoudre complètement l'œnotannin, sans dissoudre sensiblement la matière colorante.

Il importe, cependant, de noter que le mélange éthéré enlève au vin des éthers parfumés, des principes gras, de la cire et des traces d'acides organiques ; mais ceux-ci n'altèrent pas l'exactitude de la méthode. On ne doit pas non plus se préoccuper de la légère coloration que prend le mélange éthéré, lorsqu'on opère sur des vins rouges. Ce n'est que dans le cas où les vins sont très riches en œnocyanine, lorsque le mélange éthéré est trop coloré, qu'il faut, suivant l'auteur, neutraliser incomplètement le vin, ou reprendre la solution éthérée de tannin après évaporation, avec un nouveau mélange éthéré.

Des recherches suivantes, on doit conclure cependant que le premier des deux susdits traitements n'est pas sans avoir des inconvénients. En réduisant, en effet, l'acidité d'un vin rouge à 1 pour 1,000, au moyen de l'hydrate de potasse ou de soude, le liquide éthéré dissout encore des quantités notables d'œnocyanine ; de plus, l'alcali ainsi ajouté sature non seulement une partie des acides du vin, mais encore une partie de l'acide tannique, qui, une fois salifié, ne se dissout plus.

Voici les résultats obtenus :

	Acide œnotannique p. 1,000. — Vin avec l'acidité naturelle.	Vin avec acidité réduite à 1 p. 1,000.
1. Vin blanc de Costa. . . .	0.40	0.280
2. Le même vin additionné d'environ 1 p. 1,000 de tannin.	1.415	0.916
3. Vin blanc de Collalbrigo .	0.363	0.265
4. Le même décoloré avec du noir animal et additionné de 1 p. 1,000 de tannin .	1.134	0.740
5. Raboso di Piave	0.648	0.415

Pour les vins très riches en couleur, il ne faut donc pas saturer partiellement l'acidité des vins ; il faut s'en tenir à l'autre traitement proposé par Carpené, c'est-à-dire évaporer la solution éthérée du tannin et reprendre le résidu avec un nouveau mélange éthéré.

Avec ces méthodes, l'auteur a procédé à quelques déterminations sur des vins rouges et des vins blancs, dans le but d'avoir une idée du rapport dans lequel se trouvent la fonction tannique totale et l'acide œnotannique.

Voici quelques-uns des résultats qu'il a obtenus :

	Fonction tannique p. 1,000.	Acide œnotannique p. 1,000.
Raboso di Piave	2.024	0.648
Rosso di Avellino.	2.486	1.302
Maremino di Col S. Martino.	1.138	0.640
Prosecco.	0.722	0.382
Bianco di Collalbrigo. . .	0.622	0.363
Bianco di Costa.	0.841	0.40

De ces résultats, il semble découler que les substances à fonction tannique distinctes de l'œnotannin se trouvent ordinairement en quantité presque égale et parfois même supérieure à celle de ce dernier. L. P.

Dosage des graisses solides dans des mélanges artificiels de matières grasses et d'huiles végétales et animales. — M. J.-H. WAIMVRIGHT (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 259). — L'auteur, ayant eu, il y a quelques années, à analyser, au laboratoire des États-Unis, des échantillons de saindoux artificiel, article de commerce assez important et formé essentiellement d'huile de coton et d'oléostéarine, provenant de graisse de bœuf, en trouva quelques-uns qui renfermaient une petite quantité de saindoux pur.

La composition de ce produit est variable :

	Oléostéarine.	20 à 30 0/0
	Huile de coton	70 à 80
ou bien :	Oléostéarine.	18 à 30
	Saindoux.	10 à 20
	Huile de coton.	65 à 75

Dans le premier cas, la détermination des diverses propriétés physiques et chimiques, telle que point de fusion, poids des acides gras combinés, quantité d'acides volatils, indice d'iode, etc., donna la composition avec une exactitude satisfaisante.

Dans le second cas, au contraire, on perdit beaucoup de temps à ces déterminations, sans qu'un résultat raisonnable fût atteint.

jusqu'à ce que la méthode suivante, extrêmement simple, fût trouvée :

Mode opératoire. — 150 gr. environ de l'échantillon sont introduits dans un vase conique et chauffés dans un bain-marie bouillant jusqu'à entière fusion. L'eau est maintenue à l'ébullition pendant au moins une heure, et on laisse ensuite refroidir lentement, sans enlever le vase du bain-marie, jusqu'à ce que la température soit descendue à environ 39-45 degrés.

On laisse ensuite reposer pendant au moins douze heures à une chaleur modérée.

En pratique, le vase immergé dans l'eau chaude est laissé en repos pendant toute une nuit, à la température du laboratoire.

Par ce procédé, les graisses solides cristallisent. Après avoir mélangé soigneusement le contenu du vase conique avec une baguette de verre ou une spatule, on pèse 50 gr. de l'échantillon, et on les enveloppe dans une double épaisseur de flanelle. On les soumet ensuite à la pression d'une petite presse à vis.

On presse graduellement et lentement, principalement en commençant, et on continue jusqu'à obtenir la plus grande pression possible.

On attend quelques minutes, pour permettre à l'huile de s'écouler; on enlève le contenu de la presse, et le gâteau d'acides gras, formé pincipalement de stéarine, est enlevé et pesé.

Pour arriver à ce résultat, il faut une heure au moins.

Les résultats suivants montrent que cette méthode, quelque grossière quelle soit, est utile, pour l'essai de ces produits fabriqués, spécialement comme opération préliminaire à une analyse plus scientifique et plus complète.

Les mélanges suivants de différents composés, oléostéarine, saindoux et huile de coton raffinée, ont été faits dans le laboratoire :

N° 1	Oléostéarine.	20	grammes.
	Saindoux.	10	—
	Huile de coton. . . .	70	—
N° 2	Oléostéarine.	25	—
	Saindoux	10	—
	Huile de coton. . . .	65	—
N° 3	Oléostéarine.	25	—
	Huile de coton. . . .	75	—
N° 4	Oléostéarine.	24	—
	Saindoux	10	—
	Huile de coton. . . .	66	—

Ils ont été essayés par le procédé indiqué et ont donné les résultats suivants :

N° 1 : 19.6; n° 2 : 25.2; n° 3 : 25.8; n° 4 : 25.2. P. T.

L'acide molybdique comme réactif de l'alcool. — M. E. MERCK.—(*Chem. Zeit.*, 1896, p. 228).—L'acide molybdique chimiquement pur est, d'après Merck, un réactif très bien approprié pour déceler l'alcool, même à l'état de traces faibles. Voici comment on procède : on dissout, à chaud, l'acide molybdique dans SO^4H^2 concentré, et on ajoute à cette solution, à la température de 60 degrés, la liqueur à essayer, en ayant soin de superposer les deux liquides sans les mélanger. Il se développe un anneau bleu très visible à la zone de contact; la coloration est d'autant plus intense que la quantité d'alcool est plus grande.

Cette réaction n'est pas spécifique de la présence de l'alcool, car d'autres corps donnent, avec l'acide molybdique, une coloration bleue, mais elle peut être employée avec avantage dans beaucoup de cas. C. F.

Observations au sujet des conserves en boîtes. — M. A. ROSSING (*Zeits. f. Analyt. Chemie*, 1896, p. 38). — On remarque parfois un dépôt moiré sur la paroi interne des boîtes en fer-blanc renfermant des légumes conservés, et des parties foncées dans le contenu de ces boîtes ; cet aspect particulier est dû à du sulfure d'étain renfermant un composé de fer. On a cherché à attribuer ces faits à l'acide sulfhydrique que dégagent à la longue certains produits conservés ; cet acide, agissant sur des sels de fer formés par l'action des acides des conserves sur le métal mal étamé, donnerait naissance à du sulfure de fer.

L'auteur a fait des observations sur des boîtes étamées uniformément avec 4 pour 100 d'étain.

L'acide sulfurique dilué, mis en contact avec le métal, ne dissolvait pas de fer. Le fer métallique ne subit aucune altération au contact des pois conservés ; la formation du sulfure d'étain ne dépend pas de l'anneau de caoutchouc. Ce composé provient de la décomposition de combinaisons sulfurées, peu stables, existant dans les conserves. La teinte est d'autant plus foncée que les conserves sont plus vieilles et que les pois conservés sont plus mûrs.

Les conserves renfermées dans des boîtes présentant ces taches moirées n'ont pas lieu d'être rejetées, tant que le contenu n'est pas coloré en brun.

L'auteur a examiné les gaz se dégageant des boîtes renfermant des conserves d'asperges (51 cc. pour une boîte de 1/2 kilogr.). Ces gaz sont formés surtout d'hydrogène, de peu d'oxygène et d'acide carbonique ; ils ont l'odeur d'acide butyrique.

X. R.

Examen du baume du Pérou. — M. W. LENZ (*Zeitsch. für Analyt. Chem.*, 1896, p. 237). — Un baume non falsifié est toujours parfaitement liquide, son poids spécifique est normal. Les baumes falsifiés de densité normale sont, au contraire, demi-fluides et visqueux. La Pharmacopée allemande recommande l'essai suivant : on agite 2 gr. de baume avec 8 gr. de benzine de pétrole; on chasse la benzine sur le bain-marie; on laisse refroidir et on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique D=1.38. On doit obtenir une coloration jaune pur. Schade a signalé des baumes qui, quoique purs, donnaient au lieu de jaune une coloration bleue ou verte. La coloration jaune était obtenue lorsque l'on surchauffait quelque peu, pendant dix minutes. La coloration bleue était due à certains principes non volatils provenant de la benzine de pétrole. Il est donc bon, dans tous les cas, de chauffer à la température de 100 degrés, pendant dix à douze minutes, le résidu de l'évaporation avant de reprendre par $Az\,O^3\,H$.

Le poids spécifique et la consistance sont encore les meilleurs moyens de reconnaître les falsifications du baume du Pérou. Le dosage de la cinnaméine est aussi très recommandable. Voici comment il s'effectue : 5 gr. de baume sont agités avec 5 gr. d'eau et autant de lessive de soude. On sépare ensuite la cinnaméine par l'agitation du mélange avec 10 gr. d'éther, en répétant trois fois cette opération. On évapore les solutions d'éther; on sèche sur le bain-marie, et on pèse quand le poids est devenu à peu près constant.

Le résidu est repris par 35 à 40 cc. de lessive de potasse N/2 et 20 cc. d'alcool. On saponifie en chauffant, et on titre ensuite par H Cl demi-normal. Les analyses effectuées sur 50 échantillons (partie d'importation directe, partie de source certaine) ont montré une teneur de 57.61 à 60.2 en cinnaméine. L'indice de saponification de la cinnaméine est de 235 à 238.

Un baume, additionné de 10 pour 100 de diverses substances, a donné les résultats suivants :

Le baume contenait 10 pour 100 de :	Cinnaméine.	Indice de saponification de la Cinnaméine.
Baume de copahu.	63.2	183.5
Baume de tolu.	53.4	216.4
Résine de Tacamahaca	62.9	211.7
Colophane.	53.48	206.3
Styrax	56.9	230
Benjoin	50.73	238
Résine de copahu.	56.02	223.74
Baumes suspects pour diverses raisons.	45.20	201
	49.64	226
	60.00	221.8
	50.02	239
	53.9	240

C. F.

Sur le lait de chamelle. — M. DINKLER, professeur à l'Ecole de médecine du Caire (*Pharm. Ztg*, 1896, p. 304). — L'auteur compare le lait de chamelle aux différents autres laits et donne le tableau suivant :

	Lait maternel	de chamelle	de chèvre	de vache	de buffle.
Beurre	3.2	2.5	4 »	3.8	6.7
Caséine et albumine	3.3	3.6	4.7	4.5	5.6
Sucre de lait. . . .	3.5	5 »	5.5	5.2	5.5
Sels	0.6	0.65	0.96	0.8	0.95

Le lait de chamelle est blanc, très fluide, d'odeur agréable, de saveur douce. Il se conserve suffisamment longtemps sans avoir bouilli, et sa crème se sépare difficilement. Par sa composition et les résultats qu'il en a obtenus expérimentalement, le Dr Dinkler le place au premier rang des laits employés pour remplacer le lait maternel. Il est employé depuis quelque temps à l'hôpital de l'Université du Caire, pour la nourriture des jeunes enfants trouvés, et donne les meilleurs résultats. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel de Chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique, par MM. E. PROST et V. HASSREIDTER, 1 vol. gr. in-8° de 126 pages (Baudry, éditeur). — *Prix*, 7 *fr.* 50. — Les auteurs ont décrit, dans cet ouvrage, les procédés analytiques qu'ils ont pu expérimenter, soit au Laboratoire, soit dans la pratique journalière des usines à zinc. Ce travail sera donc un guide précieux pour ceux qui auraient à effectuer ces essais.

Ils ont décrit, non seulement l'examen des matières premières, produits et sous-produits de la métallurgie du zinc, mais aussi les analyses relatives à la fabrication de l'acide sulfurique. Actuellement, en effet, la plupart des usines qui traitent la blende, fabriquent de l'acide sulfurique, et le chimiste se trouve chargé du contrôle de la partie métallurgique et de la surveillance des chambres de plomb.

La première partie, de beaucoup la plus importante, est relative aux analyses se rapportant à la fabrication du zinc.

Les auteurs y décrivent les divers dosages avec tous les détails nécessaires pour qu'un débutant puisse réussir à les appliquer avec succès : dosage du zinc, du plomb, de l'argent, de l'or et du soufre dans les minerais de zinc; analyse complète des minerais de zinc; dosage du cuivre et du plomb par électrolyse de ces minerais.

Puis viennent les déterminations nécessaires à faire au cours de la fabrication : perte des blendes au grillage, détermination des différents états du soufre dans la blende grillée. Analyse des crasses, des cendres, des mattes (zinc dur), du zinc brut, des poussières du zinc, des cendres plombeuses des fours à zinc.

L'analyse des houilles est parfaitement et complètement résumée en

quelques pages très pratiques, ainsi que l'analyse des gaz des générateurs, des fumées et des terres réfractaires.

La première partie se termine par la pyrométrie et par l'échantillonnage des produits à leur réception à l'usine.

Dans la deuxième partie, se rapportant à la fabrication de l'acide sulfurique, les auteurs ont donné la préférence aux méthodes de Lunge, qui y sont parfaitement décrites.

En résumé, cet ouvrage est appelé à rendre de réels services aux chimistes appelés à faire ces analyses. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès de chimie appliquée de Paris (*Suite*).

Section II. — Distillerie.

Cette section a également tenu sept séances, présidées par MM. Durin, Fernbach, Effront; MM. Arachequesne et Levy ont rempli les fonctions de secrétaires.

Elle a successivement étudié un grand nombre de questions se rattachant à la fabrication de l'alcool, du vin, de la bière, au contrôle de la falsification et aux analyses.

M. Sorel a cherché à mettre en évidence la transformation des moisissures en levures et la transformation inverse.

M. Effront a développé des idées très originales sur le rôle de l'acide lactique dans les levures. Ce rôle, pour lui, n'est pas, comme on le croit généralement, celui d'un antiseptique protégeant la levure ou lui communiquant l'alimentation, mais bien celui d'une action directe, nutritive, tonique. Cette manière de voir a été appuyée par son auteur sur de nombreuses expériences.

M. Barbet a fait au Congrès des communications aussi nombreuses qu'intéressantes. Il a fait connaître un procédé de concentration économique des drèches de pommes de terre, permettant de conserver indéfiniment cette nourriture si recherchée du bétail. Il a décrit un nouveau procédé de dosage des impuretés de l'alcool, un appareil de distillation, sanctionné d'ailleurs par la pratique, qui permet d'obtenir du premier coup, en une seule opération, de l'alcool rectifié à haut degré avec des vins ou des mouts à 3 ou 4 pour 100 d'alcool. Enfin, il est l'auteur d'un mémoire sur l'alcoométrie pondérale qui a servi de base à la section pour proposer au Congrès l'adoption d'un vœu sur l'unification des mesures alcoométriques.

M. le Dr Lang, délégué du gouvernement suisse, a présenté sur l'alcool dénaturé un mémoire qui prend son importance à la fois et dans le sujet traité et dans les détails des méthodes employées par la Régie fédérale suisse. La connaissance de ces méthodes est d'une grande portée en France, où la question de la dénaturation est, pour ainsi dire, une question vitale.

La vinification a été l'objet de deux communications importantes. M. Keyser a fait connaître les bons effets des levures sélectionnées dans la vinification en pays chauds, et M. Dugast a indiqué les meilleures mé-

thodes à suivre pour réaliser la fabrication du vin aux températures élevées.

Enfin, citons les rapports très documentés de M. Fernbach sur l'isomaltose, de M. Lévy sur le contrôle chimique en distillerie, de M. van der Hulle sur le houblon, qui sont des monographies claires et complètes sur des sujets aussi embrouillés qu'importants.

Voici les deux vœux présentés par la deuxième section :

I. *Vœu relatif à l'alcoométrie pondérale.* — Le Congrès émet le vœu : 1° que le système pondéral devienne légal dans tous les pays et soit substitué à bref délai aux systèmes volumétriques actuels; 2° que les pèse-esprits Cartier, Baumé, Sykes et autres soient désormais interdits; 3° que l'alcool soit vendu au quintal; 4° que toutes les transactions commerciales et que tous les droits de Régie soient toujours évalués en alcool absolu. Enfin, que le Gouvernement français prenne l'initiative de la réunion d'une Commission internationale chargée d'élaborer les mesures qui permettraient l'adoption universelle de l'alcoométrie pondérale.

II. *Vœu pour l'exonération des droits d'octroi pour l'alcool dénaturé.* — Le Congrès émet le vœu que l'alcool, employé à tout autre usage qu'à la consommation comme boisson, soit exonéré de tous droits.

Section III. — Industries agricoles.

La section III, présidée par MM. Lindet, L'Hôte, Martin, a eu à s'occuper de plusieurs industries.

La féculerie a donné lieu à des communications intéressantes de la part de M. Hebert et du Dr Saare, portant sur les procédés de fabrication et de contrôle employés en France et en Allemagne.

La meunerie et boulangerie a fourni un rapport intéressant de M. Arpin sur l'analyse des farines; M. Fleurent a présenté un travail original sur l'influence qu'exerce la constitution des glutens de différentes farines sur la valeur boulangère, et M. Lindet sur un nouveau procédé de dosage de l'amidon.

L'industrie des matières alimentaires nous a donné des communications importantes de MM. Py et Denæyer sur les peptones, de M. Bochet sur les conserves, de MM. Truchon, Jay et L'Hôte sur l'incinération des matières alimentaires.

La laiterie, enfin, s'est occupé de la stérilisation des laits avec M. Bochet, de l'analyse du lait avec MM. Martin, Dornic, L'Hôte, Houdé et Friant, de l'utilisation des résidus de la laiterie avec M. Martin, de la fabrication des présures avec M. Petit, et enfin de l'approvisionnement des villes avec M. Saillant.

La section III a émis les vœux suivant :

1° Que, dans les analyses de farines, le gluten soit exprimé en gluten sec;

2° Que, dans les analyses de fécule ou d'amidon, on ne considère comme fécule ou amidon que les parties solubilisées par l'acide salicylique. (*A suivre.*)

Le Gérant : C. CRINON.

8119. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Titrage des noix de kola ;

Par M. CARLES.

Le titrage des noix de kola est une opération qui consiste à doser la quantité d'alcaloïdes (caféine et théobromine) qu'elles renferment. Les manipulations auxquelles on a recours sont extrêmement simples ; néanmoins, on s'expose à ne pas enlever à la poudre traitée la totalité des alcaloïdes qu'elle renferme, si l'on n'observe pas certaines précautions indispensables, et si l'on ne tient pas compte du degré de finesse de la poudre et de l'état de siccité dans lequel elle se trouve au moment où elle est soumise à l'épuisement, ainsi que des dissolvants dont on doit faire usage.

En ce qui concerne le degré de ténuité de la poudre, nous avons remarqué que toute poudre qui n'est pas passée au tamis de soie nº 0 ou à 120 mailles conserve toujours une partie de ses alcaloïdes après avoir été traitée par le chloroforme.

Quant à l'état de siccité de la poudre, nous rappellerons que MM. Petit, et Legrip, Petit et Terrat, ont prouvé que la poudre de thé, lorsqu'elle est trop sèche, ne cède au chloroforme qu'une partie de sa caféine ; nous-même nous avons montré que, dans le titrage des quinquinas, il était impossible d'enlever la totalité de la quinine du quinquina essayé, lorsque le mélange quino-calcaire était trop sec. Il en est de même pour la noix de kola ; la dose convenable d'eau que la poudre doit contenir est de 2 gr. 50 à 3 gr. pour 10 gr. de poudre.

Relativement au dissolvant auquel il est préférable de recourir, nous avons constaté que, dans les cas où l'on se sert du chloroforme comme dissolvant unique, l'action de ce liquide s'exerce lentement sur les dernières portions d'alcaloïdes qui viennent de la kolanine ; nous préférons employer un liquide composé de 100 gr. de chloroforme et de 20 gr. d'alcool à 93 ou à 94° ; cet alcool agit directement sur la kolanine et contribue à maintenir le mélange au point d'humidité voulu.

L'opérateur doit encore se préoccuper du rouge de kola ou kolanine, qui se trouve en plus ou moins grande quantité dans les noix de kola sèches et qui est une combinaison des alcaloïdes de la kola avec un acide kolatannique ; cette kolanine n'existe pas dans les noix fraîches ou n'y existe qu'en faible quantité ; elle prend naissance sous l'influence d'un principe oxydant (laccase ou oxydase).

Lorsqu'on veut titrer une noix de kola, il est indispensable de doser la quantité de caféine et de théobromine qui sont com-

binées à l'acide kolatannique dont nous venons de parler ; or, il ne faut pas oublier que la kolanine est insoluble dans le chloroforme, qui est le dissolvant le plus généralement employé pour l'épuisement des noix de kola. L'eau bouillante contribue assurément à dissocier, dans une certaine mesure, la combinaison des alcaloïdes de la kola avec l'acide kolatannique, mais le meilleur moyen de rompre cette combinaison consiste à recourir à un alcali, la chaux de préférence, qui, outre qu'elle divise la poudre de kola mise en traitement et qu'elle favorise ainsi la lixiviation, présente encore l'avantage de détruire la texture cornée de la kola.

Enfin, nous pensons qu'on peut remplacer la lixiviation de la poudre kola-calcaire dans l'appareil Soxhlet ou tout autre analogue par une simple décoction pratiquée dans les conditions suivantes : on prend un ballon ordinaire de 100 cc., qui est surmonté d'un long tube droit ou coudé d'un mètre, bien largement suffisant pour condenser la totalité des vapeurs du liquide alcoolo-chloroformique bouillant et les faire refluer dans le matras. Le chauffage se fait au bain-marie.

Non seulement cette opération n'exige l'emploi d'aucun appareil, mais elle évite un inconvénient qui se produit fréquemment dans les lixiviations : nous voulons parler des fausses voies qui font que certaines parties de la poudre mise en traitement n'est que partiellement épuisée par le dissolvant.

En définitive, voici la méthode que nous recommandons et qui nous a donné d'exellents résultats : sur un échantillon moyen de noix de kola pulvérisée et tamisée au tamis de soie à 120 mailles, nous prélevons 10 gr., que nous mélangeons intimement avec 1 gr. de chaux hydratée et 20 gr. d'alcool à 80°; nous desséchons au bain-marie, en agitant, jusqu'à réduction du poids à 14 gr.; nous repassons la poudre au mortier et nous l'introduisons dans un ballon de 100 cc., surmonté d'un tube, comme nous venons de le dire plus haut; nous ajoutons 35 cc. du mélange alcoolo-chloroformique préparé dans les proportions ci-dessus indiquées; nous chauffons au bain-marie pendant une heure, en évitant que les vapeurs s'échappent par le tube; quand le ballon est refroidi, on jette le magma sur un filtre sans pli; lorsque le liquide s'est écoulé, on replace le résidu dans le ballon, et on recommence l'opération trois fois de suite : la première fois avec 35 cc., la deuxième avec 30 cc. et la troisième avec 20 cc. du mélange d'alcool et chloroforme; on évapore à siccité au bain-marie les liqueurs réunies dans une capsule; on reprend le résidu par 10 cc. d'eau distillée bouillante, aiguisée de 4 à 6 gouttes d'acide sulfurique au centième, puis par 6 cc. d'eau bouillante et enfin par 5 cc. d'eau bouillante ; on filtre ces liqueurs réunies sur

un filtre sans pli et on dessèche à 100 degrés jusqu'à poids constant.

Le résultat, multiplié par 100, donnera la teneur en caféine et théobromine de un kilo de la noix de kola essayée.

Lorsqu'on veut doser simplement la kolanine dans une noix de kola, ou dans un extrait de kola, on épuise la poudre ou l'extrait par une quantité assez considérable d'eau distillée froide, qui enlève la caféine, et on traite ensuite par l'alcool à 70°, qui dissout la kolanine; on évapore en consistance d'extrait la liqueur alcoolique; on reprend cet extrait par l'eau froide, qui laisse la kolanine brute insoluble; on le dessèche ensuite à une douce chaleur, jusqu'à poids constant, avant de fixer son poids.

Pour établir la richesse de cette kolanine en alcaloïdes, on en prend 1 gr., qu'on triture avec 1 gr. de chaux hydratée et quelques gr. d'alcool à 70°; on ajoute 3 gr. de craie, afin de bien diviser la substance, et on dessèche jusqu'à réduction à 6 gr.; il ne reste plus qu'à triturer les grumeaux et à traiter par le chloroforme alcoolisé, comme il a été dit pour la poudre de kola.

Sur la molybdénite et la préparation du molybdène;

Par M. GUICHARD.

Le minerai le plus répandu de molybdène est le sulfure MoS^2 ou *molybdénite*.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action de l'arc électrique sur ce sulfure, considéré jusqu'ici comme infusible et indécomposable par la chaleur.

L'échantillon, venant de Suède, que nous avons analysé, se présente en morceaux foliacés à aspect graphitique, de couleur gris violacé. Il renfermait, outre le soufre et le molybdène, un peu de fer et de silicium (1) et des traces de manganèse.

L'odeur qui se dégage lorsqu'on chauffe cette molybdénite nous a conduit à y rechercher le sélénium : on grille 20 gr. de molybdénite dans un tube traversé par un courant d'oxygène; le soufre et le sélénium sont transformés en anhydrides sulfureux et sélénieux; dans les parties froides du tube, l'anhydride sélénieux est réduit par l'anhydride sulfureux, et il se fait un anneau rouge de sélénium; si l'on fait, en outre, passer les gaz dans l'eau, il s'y produit un précipité rouge de sélénium. La quantité de sélénium contenue dans la molybdénite est trop faible pour y être dosée.

(1) Le fer et le silicium ont déjà été signalés dans la molybdénite par Jannasch et Warsowicz, qui l'analysaient en la grillant dans l'oxygène et recevant l'acide sulfureux dans l'eau oxygénée (*Journ. für pracht. Chemie*, t. XLV, p. 94).

Voici la composition moyenne de cet échantillon de molybdénite :

Molybdène	59.5	60.05
Soufre	39.07	38.8
Fer	0.9	0.6
Silicium	0.4	

Pour faire cette analyse, on attaque la molybdénite par l'azotate de potassium fondu, en évitant d'élever la température, car la réaction devient facilement incandescente. Après attaque, on dissout dans l'eau; on évapore à sec en présence d'acide chlorhydrique, puis on reprend par l'eau acidulée au moyen de l'acide chlorhydrique qui laisse la silice. Dans la liqueur, on précipite le fer par l'ammoniaque, puis le soufre par le chlorure de baryum. Pour doser le molybdène, après attaque par l'azotate de potassium, on dissout dans l'eau et l'on précipite soit par l'azotate mercureux, soit plus simplement par l'acétate de plomb (1).

On peut aussi griller la molybdénite dans un tube traversé par un courant d'oxygène; l'acide molybdique se sublime dans le tube et il reste un résidu de fer et de silice; on dissout l'acide molybdique dans l'ammoniaque; on évapore le molybdate d'ammoniaque à sec, et on le décompose par une légère calcination à une température inférieure au rouge naissant.

Il est très facile de décomposer complètement le molybdate sans volatiliser d'acide molybdique; le molybdène est ainsi dosé à l'état d'acide molybdique MoO^3.

Action de la chaleur sur la molybdénite. — Lorsqu'on chauffe la molybdénite dans un tube de charbon au four électrique de M. Moissan, avec un arc de 350 ampères et 60 volts, il se produit déjà un dégagement de soufre et d'anhydride sulfureux, et les morceaux de molybdénite perdent leur brillant; quelques-uns présentent des traces de fusion.

Avec un arc de 900 à 950 ampères et de 50 à 55 volts, en deux minutes, la molybdénite fond en conservant grossièrement la forme des morceaux; elle se décompose en dégageant un peu d'anhydride sélénieux, du sulfure de carbone, du soufre, qui brûle en partie.

En cassant la masse agglomérée, on y trouve des cavités tapissées de cristaux en aiguilles.

Dans les mêmes conditions, en chauffant trois minutes, la décomposition est presque complète, le métal produit renferme encore du soufre. Enfin, en cinq minutes, le métal produit se sature de carbone et la totalité du soufre disparaît; la fonte

(1) Chatard, *Deutsch. chemisch. Gesellschaft*, t. IV, p. 280, n° 5.

obtenue ne renferme plus que du molybdène, du fer et du carbone; l'analyse donne les chiffres suivants pour 100 :

Molybdène.	91.3	91.8
Fer.	2.1	2.1
Carbone total	7.2	6.64
Graphite	1.09	

Pour faire cette analyse, on peut, soit employer la méthode dont s'est servi M. Moissan (1), soit brûler simplement la fonte dans un courant d'oxygène et recueillir l'acide carbonique dans un tube à potasse pesé. L'acide molybdique sublimé est dissous dans l'ammoniaque, puis dosé par l'un des procédés indiqués plus haut. Le fer reste sous forme d'oxyde dans la nacelle où se trouvait la fonte. Le graphite se dose en attaquant la fonte par l'acide azotique; il reste insoluble et on le pèse sur filtre taré.

Il est donc facile d'obtenir, par l'action de l'arc sur la molybdénite, une fonte de molybdène exempte de soufre. Cette préparation très simple pourra peut-être présenter quelque intérêt pour la fabrication des aciers au molybdène et aussi pour l'emploi de ce métal dans le traitement du fer au convertisseur Bessemer. M. Moissan a montré que le molybdène aurait sur le manganèse l'avantage de donner un oxyde volatil et de ne pas modifier sensiblement les propriétés du fer.

(*Travail fait au laboratoire des Hautes études de M. Moissan.*)

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Le chromate de potasse comme conservateur du lait. — M. J. FROIDEVAUX (*Journal de Pharmacie* du 15 août 1896, p. 155).— Le Dr Edward Alen a fait breveter, en 1891, en Allemagne, un procédé de conservation du lait destiné à l'analyse; d'après lui, l'addition de bichromate de potasse, à raison de 0 gr. 25 par litre, retarde la coagulation du lait de douze à quinze jours; 4 gr. l'empêchent pendant quatre mois.

Ce procédé, destiné à conserver les échantillons en cas d'expertise ou de recherches ultérieures, vient d'être appliqué à la conservation des laits de consommation, et ce fait vient d'être signalé à Bordeaux, par M. Denigès. Les détaillants emploient des poudres composées soit de chromate neutre, soit d'un mélange de 2 parties de chromate pour 1 partie de bichromate; elles sont employées à dose de 2 gr. pour 50 litres de lait.

(1) H. Moissan, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1320.

L'auteur a cherché à déterminer la dose de chromate nécessaire pour obtenir une conservation d'une durée appréciable ; ses essais démontrent la nécessité d'employer au moins 0 gr. 2 de chromate neutre par litre, dose qui communique au lait une coloration jaunâtre absolument anormale. La proportion employée par les débitants de Bordeaux semble donc insuffisante.

M. Denigès recherche les chromates dans le lait en traitant 1 cc. de lait par son volume d'une solution de nitrate d'argent à 2 pour 100 ; ce procédé, bien que très rapide, n'est plus sensible à 0 gr. 01 par litre ; M. Froidevaux préfère opérer de la façon suivante : les cendres de 10 cc. sont reprises par quelques gouttes d'eau légèrement acidulée par AzO^3H ; on ajoute du carbonate de magnésie jusqu'à réaction neutre, puis du nitrate d'argent (solution à 20 pour 100), qui donne la coloration rouge brique caractéristique du chromate d'argent. Quand la proportion de chromate est inférieure à 0 gr. 05, les phosphates peuvent masquer la réaction. On peut alors contrôler de la façon suivante, conseillée par M. Bastien : à une nouvelle prise d'essai de 10 cc. évaporée et incinérée, on ajoute quelques gouttes d'eau acidulée par SO^4H^2, puis un peu de teinture de gaïac ; la présence des chromates est signalée par une coloration bleue intense disparaissant rapidement ; cette réaction est encore sensible à 0 gr. 02 de chromate par litre.

La dose de chromate nécessaire pour obtenir un résultat est donc très élevée et son emploi pour retarder la coagulation du lait est loin d'être pratique. X. R.

Composition immédiate du gluten des céréales. — M. E. FLEURENT (*Comptes rendus* du 3 août 1896, p. 327). — L'auteur étend l'étude de la composition immédiate du gluten des farines de blé aux autres céréales ; il modifie la méthode de M. Ritthausen et, en opérant de la manière suivante, arrive à séparer qualitativement trois produits distincts dans le gluten des farines de blé :

Le gluten obtenu par malaxage de la pâte sous un courant d'eau est divisé en petits fragments, que l'on introduit dans un flacon bouché à l'émeri avec une solution de potasse caustique pure à 3 gr. par litre. On emploie environ 1 litre de solution pour 200 gr. de gluten humide ; quelques perles de verre sont ajoutées pour faciliter la désagrégation ; lorsque celle-ci est complète, on ajoute de l'alcool en quantité suffisante pour amener la solution à 70 degrés. On laisse en contact pendant quelques heures, puis on sature exactement la liqueur par SO^4H^2 étendu. On a ainsi : 1° un précipité de gluten-caséine ou *glutenine*, qui tombe au fond

du flacon et qu'on lave par décantation avec de l'alcool à 70°; 2° une liqueur alcoolique qui, réunie à l'alcool de lavage, est mise de côté.

Le précipité est repris par une solution de potasse à 3/1,000 dans l'alcool à 70°. On sature la potasse par un excès d'acide carbonique, et il reste un produit insoluble constituant la gluten-caséine. Après séparation, on reprend la liqueur alcoolique, que l'on sature par SO^4H^2 étendu; on obtient alors une substance se rapprochant, par ses propriétés, de la *conglutine* du lupin et qui ne forme pas plus de 2 à 8 pour 100 du gluten extrait; son rôle est donc tout à fait secondaire, et, dans les dosages, il est inutile de la séparer de la gluten-fibrine obtenue.

Quant à la liqueur alcoolique mise de côté, évaporée à basse température et rendue légèrement acide par SO^4H^2, elle donne un abondant précipité de gluten-fibrine ou *gliadine*.

Les proportions de glutenine et de gliadine sont, suivant les blés, de :

Glutenine.	18 à 35 pour 100.
Gliadine	60 à 80 —

Ayant reconnu que la glutenine est un produit pulvérulent à peu près inerte et que la gliadine est, au contraire, très agglutinante, l'auteur a pensé que la nécessité de la présence de ces deux composés dans le gluten recevrait une confirmation, si l'un d'eux ne se rencontrait pas dans les farines dont le gluten est inextractible par les procédés ordinaires. Il a vérifié cette hypothèse en dosant, d'une part, le gluten total sur 5 gr. de ces farines, et, d'autre part, 10 gr. de farine ont été lavés successivement à la benzine, à l'eau et, après dessiccation, mis en contact avec 250 cc. de solution de potasse à 3/1,000 dans l'alcool à 70°. Après un contact de dix jours, on a prélevé 100 cc. de liqueur, que l'on a traités par l'acide carbonique en excès; on a évaporé l'alcool à basse température et précipité la gliadine par SO^4H^2. Le précipité, recueilli sur un filtre taré, a été lavé, pesé, et on a calculé la quantité obtenue pour 100 gr. de gluten. Les résultats suivants ont été trouvés :

	Gluten pour 100 de farine.	Gliadine pour 100 de gluten.
	—	—
Seigle.	8.26	8.17
Maïs	10.63	47.50
Riz	7 86	14.31
Orge	13.82	15.60
Sarrasin.	7.26	13.08

Ces quelques chiffres montrent bien que c'est à la diminution

de la proportion de gliadine qu'est due l'impossibilité d'extraction du gluten dans les cas que nous venons d'examiner.

X. R.

Composition de quelques graines oléagineuses. — M. A. HÉBERT (*Bull. Soc. Chim.*, 5 août 1896, p. 935). — L'auteur étudie deux espèces de graines oléagineuses provenant du Congo français : l'I'Sano ou Ungueko et le Mohamba. Ces graines se ressemblent beaucoup et présentent de nombreux caractères analogues.

Les graines décortiquées de l'I'Sano ont donné 63 pour 100 d'amande et 37 pour 100 d'écorce ; celles du Mohamba, 65 pour 100 d'amande et 35 pour 100 d'écorce. Le tableau suivant donne la composition immédiate de l'écorce et du tourteau obtenu par l'épuisement à la benzine des amandes :

	I'Sano		Mohamba	
	Ecorce	Tourteau	Ecorce	Tourteau
Cendres	0.92	4.25	0.80	3.05
Matières grasses	0.05		0.35	
Matières azotées totales	3.44	33.12	4.56	19.50
Matières organiques solubles dans l'eau	0.28 0/0	15.28 0/0	0.96 0/0	13.6 0/0
Celles-ci composées de : Matières azotées	0.12	9.18	0.56	7.62
Sucres réducteurs	traces	0.33	traces	0.60
Sucres non réducteurs	traces	1.17	traces	0.90
Gommes, tannins, acides végétaux, etc.	0.16	4.60	0.40	4.48
Cellulose	56.80	6.70	48.10	15.55
Gommes hydrolisables, xylane, amidon, etc.	32.50	24.37	35.45	43.33
Autres principes (vasculose, etc.) par différence	6.13	25.46	10.34	12.59
	100.00	100.00	100.00	100.00
Humidité de l'écorce	5.4		18.1	
Humidité de l'amande	7.3		8.6	
Rendement des amandes en huile :				
P. 100 du poids des amandes	60		12 »	
P. 100 des graines	35		7.1	

Passons maintenant à l'étude comparative de la matière grasse extraite de chacune de ces graines :

	I'Sano	Mohamba
Caractères physiques :	Liquide. Non congelable, même à — 15 degrés. Saveur fade ; couleur rougeâtre assez visqueuse, très siccative. Soluble dans alcool à 90°.	Liquide. Non congelable, même à — 15 degrés. Saveur fade ; couleur jaune, assez fluide. Très peu soluble dans alcool à 90°.
Densité à 23 degrés.	0 973.	0.915.
Caractères chimiques :		
Echauffement avec SO^4H^2 monohydraté.	+ 117 degrés.	+ 55 degrés.
Avec AzO^3H et mercure.	Masse visqueuse rougeâtre boursouflée.	Masse jaune boursouflée, pâteuse après quelque temps.
Avec la potasse D.1.34 à froid.	Coloration jaune brun.	Coloration jaunâtre.
— à chaud.	Savon brun foncé mou.	Savon jaunâtre, mou.
Avec AzO^3H fumant.	D'abord zone brune, puis réaction très vive, masse charbonneuse.	Réaction très vive.
Avec SO^4H^2.	Coloration noire, masse charbonneuse.	Coloration brun foncé.

La matière grasse d'I'Sano donne, après saponification et décomposition des sels de sodium, 86 pour 100 d'acides gras liquides bruns, constitués par : acide oléique environ 15 pour 100 ; acide linoléique, 75 pour 100; acide isanique, 10 pour 100. L'huile d'I'Sano peut être extraite industriellement avec avantage et peut être employée aux mêmes usages que l'huile de lin, à laquelle elle ressemble beaucoup. Le tourteau d'I'Sano constitue une substance nutritive très propre à l'alimentation du bétail.

La matière grasse de Mohamba donne 90 pour 100 d'acides gras liquides, bruns.

L'auteur étudie également l'Aceituno, graine provenant d'une plante originaire de la République de San Salvador. D'après M. Heim, c'est une espèce du genre Simaruba, groupe des Simaroubées (Rutacées); les graines décortiquées ont donné 36 pour 100 d'amandes et 64 pour 100 d'écorces; l'humidité des écorces est de 14.3 pour 100, celle des amandes 5 pour 100. Le tourteau obtenu après épuisement des amandes par la benzine est assez azoté, d'un goût très amer et contient une forte proportion de tannin et de glucose. La benzine a donné pour résidu une matière grasse solide, jaunâtre, fondant à 30 degrés. Cette graisse a fourni, par saponification, 90 pour 100 d acides gras solides, blancs, fondant à 48-49 degrés, composés d'un mélange d'acides solides et d'acides liquides.

Acides gras saturés, 50 pour 100.

Acides gras non saturés, 50 pour 100.

Les premiers fondent à 54-55 degrés ; les derniers, qui sont liquides, ont laissé déposer un acide solide blanc, fondant à 44-45 degrés, qui paraît être formé d'un peu d'acides saturés entraînés. X. R.

Sur les fleurages. — M. BALLAND (*Comptes rendus* du 3 août 1896, p. 325). — Les fleurages utilisés en boulangerie pour saupoudrer les pâtes au moment de la mise au four sont tirés du maïs, du blé, de la pomme de terre ; on trouve également des fleurages de bois dits *fleurages économiques.*

Voici quelques indications sur les fleurages examinés par l'auteur :

Fleurages de maïs. — Farine jaunâtre, assez homogène, odeur et saveur du maïs ; forme un empois par ébullition avec l'eau.

Fleurages de blé. — Remoulages de blé se gonflant par ébullition avec de l'eau, mais ne formant pas de pâte liante.

Fleurages de pomme de terre. — Poudre rugueuse, grisâtre ; donne avec l'eau et la chaleur une colle consistante grise.

Fleurage de bois. — Poudre rugueuse ; résiste à la mastication ; saveur astringente typique des sciures de bois ; ne se prend pas en pâte par ébullition avec de l'eau, noircit fortement au contact du perchlorure de fer dilué.

Fleurage de corozo. — Constitué par les sciures provenant du travail des noix de tagua ou de palmier ; poudre ayant l'apparence d'un sable blanc ; conserve sa forme primitive par ébullition dans l'eau, prend une teinte rosée, ne noircit pas avec le perchlorure de fer.

Ces divers produits présentent la composition suivante :

	FLEURAGE DE						
	Maïs	Blé	Pomme de terre I	Pomme de terre II	Bois I	Bois II	Corozo
Eau	10.40	10.20	12.40	12.50	9.80	8.70	10.40
Matières azotées	9.92	14.81	4.70	2.52	1.17	1.17	4.02
Matières grasses	4.10	4.50	0.40	0.20	0.95	0.40	0.15
Matières amylacées et cellulose saccharifiable	66.43	61.79	70.35	79.98	41.88	53.78	79.18
Cellulose résistante	6.95	4.80	10.15	3.60	45.30	34.25	5.05
Cendres	2.20	3.90	2.00	1.20	0.90	1.70	1.20
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Les cendres contiennent	Phosphates		Traces de sulfates				Traces de chlorures

X. R.

Dosage des matières organiques dans les eaux au moyen de l'acide chromique. — M. J. BARNES (*Bull. Soc. chim.*, 5 juillet 1896, p. 1209, d'après *Chem. Soc. Ind.*, t. XV, p. 83). — L'auteur essaye d'appliquer à l'analyse des eaux l'acide chromique, qui produit une oxydation plus complète que l'acide permanganique; il emploie une solution de bichromate de potassium additionnée d'acide sulfurique. La liqueur à analyser, chauffée pendant une heure avec la solution chromique, est additionnée, après refroidissement, d'un excès de sulfate ferreux, qu'on titre ensuite au permanganate par la méthode ordinaire. On déduit du chiffre obtenu la quantité d'acide chromique, et, par suite, l'oxygène pris par les matières organiques.

Dans des expériences comparatives avec l'acide chromique et l'acide permanganique, faites sur différentes matières organiques, on a calculé, pour chacune de ces substances, le rapport des quantités d'oxygène fixées dans les deux méthodes. Ces rapports, très éloignés, varient de 0.015 (glycérine) à 0.789 (tannin); l'auteur pense qu'un certain nombre d'expériences suffiraient pour les fixer suffisamment pour pouvoir servir à caractériser les différentes matières organiques. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage colorimétrique de petites quantités de fer par le sulfocyanure de potassium. — M. A. BORNTRAGER (*Chem. Zeit.*, 1896, p. 398). — Pour doser de petites quantités de fer dans le vin, on évapore 100 cc. de liquide; on calcine; on reprend par l'eau et HCl étendu et on complète 100 cc. On ajoute 10 cc. de solution de sulfocyanure à 10 pour 100 et on compare la coloration obtenue avec celle que donnent 10 cc. de la même solution de sulfocyanure avec 100 cc. d'une solution de perchlorure de fer contenant exactement 0.01 de fer par litre. On prépare cette liqueur en traitant du fer pur sous forme de fil de clavecin.

Cette méthode est applicable au dosage du fer dans le lait, la bière, le sang, l'urine, etc. C. F.

Dosage du carbone dans l'acier. — M. ANDREW. A. BLAIR (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 223). — Cette méthode est généralement employée dans les laboratoires des aciéries de l'Est de la France, les détails en ont été donnés à l'auteur de cet article par M. A. Brustlein, des Aciéries d'Unieux, ainsi que quelques modifications par le laboratoire des Aciéries de la Marine, à Saint-Chamond.

Ce fut Wiborg qui, le premier, découvrit cette méthode, qui était alors très imparfaite. Ce fut M. de Nolly, des Aciéries de Saint-Chamond, qui y apporta la meilleure amélioration, qui consiste en l'addition d'acide phosphorique au mélange oxydant. Le fer est ainsi beaucoup plus rapidement dissous, et l'emploi d'une quantité considérable d'acide chromique est possible, sans dégagement d'un grand volume d'oxygène.

Les solutions employées sont :

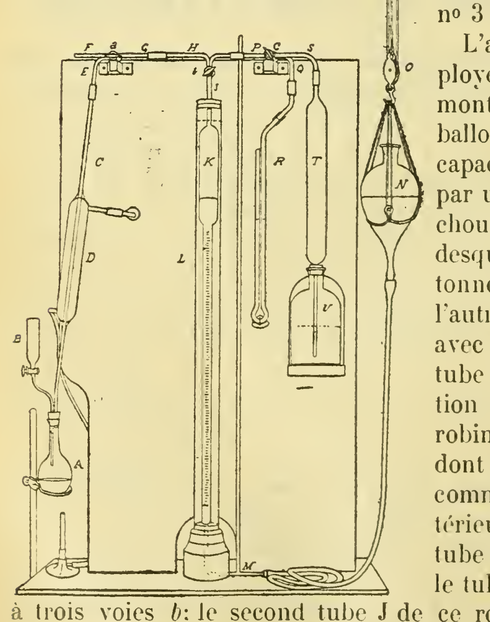
1° Une solution saturée de sulfate de cuivre chimiquement pur ;

2° Une solution aqueuse d'acide chromique (1 gr. par cc. d'eau).

3° Un mélange d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et d'acide chromique composé ainsi :

Solution d'acide chromique.......	35 cc.
Eau..............................	115 —
Acide sulfurique concentré........	750 —
Acide phosphorique (D = 1.4)....	315 —

Dans la préparation de la solution n° 2, ajouter quelques cc. d'acide sulfurique et chauffer à l'ébullition afin de détruire les matières organiques.



Faire bouillir la solution n° 3 pour la même raison.

L'appareil qui est employé consiste, comme le montre la figure, en un ballon A, de 200 cc. de capacité, à long col, fermé par un bouchon de caoutchouc à 2 trous, dans l'un desquels se trouve un entonnoir à robinet. et dans l'autre un tube en relation avec le réfrigérant D. Le tube C est en communication avec le tube E d'un robinet à trois voies *a*, dont le second tube F communique avec l'air extérieur, et dont le troisième tube G communique, par le tube H, avec un robinet à trois voies *b*; le second tube J de ce robinet est soudé à la burette K, qui est renfermée dans une éprouvette remplie d'eau. L'extrémité inférieure de cette burette est en relation avec un

tube capillaire M, servant de tube de niveau, et ayant la forme d'un T, qui est en communication avec le réservoir à mercure N, lequel peut être élevé ou abaissé.

Le troisième tube du robinet *b* communique avec le tube P du robinet *c*; le second tube Q de ce dernier robinet est en relation avec le manomètre R et le troisième tube S avec la pipette T, qui s'écoule dans le flacon U.

Les tubes des robinets *b* et *c*, le tube manométrique R, le tube de niveau M et les tubes de la pipette T sont capillaires.

Le manomètre R contient de l'eau et sert à assurer la justesse du niveau de la burette K, pendant les lectures. Lorsque le manomètre ne communique pas avec la burette, le niveau approximatif est réglé à l'aide du tube de niveau M.

Le tube F du robinet *a* n'est employé que dans les cas exceptionnels : premièrement, lorsque le dégagement du gaz est insuffisant à déplacer le mercure jusqu'au bas de la burette K; dans ce cas, on aspire de l'air dans la burette; et secondement, lorsque le dégagement du gaz est si grand qu'il est nécessaire de faire deux absorptions dans la pipette T; dans ce cas, le résidu de la première absorption est évacué par le tube F. La pipette T contient une solution de potasse caustique de densité 1.27. Elle a environ 400 cc. de capacité. Le flacon U a environ 1 litre de capacité.

L'eau contenue dans l'éprouvette L sert à maintenir le gaz de la burette à la température du laboratoire.

Elle est protégée de la chaleur émise par le brûleur par un écran.

On procède au dosage de la manière suivante :

On met en communication la pipette T, par les robinets *b* et *c*, avec la burette K, et, en abaissant le réservoir à mercure, on remplit la pipette avec la solution de potasse caustique. On ferme le robinet *c*, on remplit la burette K avec le mercure et on ferme le robinet *b*.

On pèse 1 gr. de copeaux, dans le ballon A; on le met en relation avec le réfrigérant, dans lequel on fait passer l'eau, et on ouvre le robinet *a*, qui met le ballon en communication avec la burette K. On verse 15 cc. de solution de sulfate de cuivre dans l'entonnoir à robinet et on les fait couler dans le ballon. On laisse en contact avec les copeaux, une à deux minutes, jusqu'à avoir un léger dépôt superficiel de cuivre. On ajoute alors, par l'entonnoir, 15 cc. de solution n° 2, et 135 cc. de solution n° 3. On chauffe le mélange, de manière à arriver lentement jusqu'à l'ébullition. A l'aide du réservoir, on maintient presque semblables les niveaux de la burette et du tube M. L'eau condensée retombe dans le flacon, pendant que les gaz refroidis se rendent dans la burette.

On laisse refroidir le flacon A environ cinq minutes, et alors on le remplit d'eau, ainsi que le tube jusqu'au robinet *a*, forçant ainsi tous les gaz à se rendre dans la burette.

On ferme le robinet *a*, et on fait communiquer la burette par les robinets *b* et *c*, avec le manomètre R. On ajuste les niveaux soigneusement, et on fait la lecture de la burette.

Ensuite, à l'aide du robinet *c*, qui relie la burette et la pipette T, et du réservoir N qu'on élève et qu'on abaisse à plusieurs reprises, on fait circuler le gaz, de façon à faciliter l'absorption de l'acide carbonique par l'hydrate de potasse.

Finalement, on relie la burette avec le manomètre R. On ajuste les niveaux, et on fait la lecture de la burette. La burette K contiendra quelques gouttes d'eau, afin d'assurer la saturation du gaz par la vapeur d'eau.

La différence entre les deux lectures est le volume d'acide carbonique. Connaissant la température et la pression barométrique, on ramène le volume à 0 degré et à 760 mm.

On multiplie ensuite par 0.0019663 le volume du gaz ainsi obtenu ; on a le poids correspondant d'acide carbonique.

Avec des solutions bien préparées, des expériences à blanc, faites à Unieux, ont rarement donné plus de 1/10 à 2/10 de cc. d'écart.

L'auteur a été absolument satisfait de cette méthode, qui peut être exécutée entièrement en une heure et demie. P. T.

Composés alcalins dans les cacaos. — M. DEPAIRE (*Bull. Soc. de pharm. de Bruxelles*, 15 août 1896, p. 233). — M. Depaire a remarqué que les cacaos en poudre, contenant 25.65 à 39.24 pour 100 de beurre et 3.4 à 6.7 pour 100 d'humidité, exigent 34 cc. à 92 cc. d'acide HCl N/10 pour la saturation aqueuse des cendres de 100 gr. Un cacao contenant 40 pour 100 de beurre et desséché exigera au maximum 100 cc. d'acide décime. Pour les cacaos *additionnés d'alcalis*, le nombre de cc. d'acide décinormal nécessaire pour la saturation est plus grand.

Pour 1 gr.	de carbonate	de potasse	il faut . . .	153 cc.	HCl N/10
2	—	—	— . . .	306	—
3	—	—	— . . .	459	—
1 gr.	—	de soude	— . . .	190	—
2	—	—	— . . .	380	—
3	—	—	— . . .	570	—

Ainsi un cacao sec à 30 pour 100 de beurre, additionné de 3 pour 100 de composé alcalin, exigera au maximum 100 + 459, soit 559 cc. HCl N/10 pour le carbonate de potasse, ou 100 + 570, soit 670 cc. d'acide N/10 pour le carbonate de soude. Ces chiffres devront être augmentés suivant la richesse des cacaos en beurre.

En effet, un cacao à 40 pour 100 de beurre exige 100 cc. d'acide N/10; un cacao à 30 pour 100 en exige 117 cc.; un cacao à 20 pour 100 en exige 134 cc., et un cacao entièrement débeurré en exige 167 cc. X. R.

Réaction colorée de l'huile d'arachide. — M. A. VAN EMGELEN (*Bull. Assoc. belge des chimistes*, juillet 1896, p. 161).— Le réactif employé par l'auteur est une solution de 25 centig. de molybdate de soude dans 20 cc. SO^4H^2 concentré.

Une dizaine de gouttes d'huile, placées dans un verre de montre, sont additionnées d'une goutte du réactif ; il se produit une tache d'un jaune verdâtre, et, en agitant, toute la masse se colore en pourpre violacé. En opérant dans les mêmes conditions avec le réactif de Fröhde (0.01 molybdate de soude dans 10 cc. SO^4H^2), on obtient une tache jaune verdâtre, puis une coloration violet pâle.

Cette réaction ne se produit plus sur l'huile d'arachide vieille. L'huile d'œillette pure donne, par le réactif molybdique, une coloration se rapprochant beaucoup de celle de l'huile d'arachide avec le réactif de Fröhde. Cette coloration pourpre violacé de l'huile d'arachide ne peut servir à la reconnaître lorsqu'elle est mélangée à l'huile d'olive.

Le tableau suivant donne les colorations obtenues sur différentes huiles pures :

	RÉACTIF MOLYBDIQUE		RÉACTIF DE FRÖHDE	
	sans agiter	*en agitant*	*sans agiter*	*en agitant*
	Coloration :	Coloration :	Coloration :	Coloration :
Olive	Brune.	Brun-acajou.	Brune.	Brun-acajou
Sésame ...	Brun-noir.	Brun-noir.	Brun foncé.	Brun foncé.
Coton.....	Brun-acajou.	Noire.	Noir foncé.	Noire.
Œillette ..	Jaune-verdâtre.	Lilas.	Jaune.	Jaune avec une teinte violette.
Arachide..	Jaune-verdâtre.	Pourpre.	Verdâtre.	Violette.

X. R.

Dosage de l'essence de moutarde dans les tourteaux. — M. PASSON (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1896, p. 422). — Les méthodes jusqu'ici usitées pour le dosage de l'essence de moutarde sont celles de O. Förster, de Dirks et Schlicht. Elles donnent de bons résultats, mais elles nécessitent une suite d'opérations complexes. Förster dose l'azote et le soufre et en calcule la teneur en essence de moutarde; Dicks et Schlicht transforment le soufre en acide sulfurique, en distillant dans une

solution alcaline de permanganate de potasse, et dosent l'acide sulfurique par pesée. L'auteur a cherché une méthode plus rapide, basée sur le dosage de l'azote.

L'essence de moutarde seule donne, par la méthode de Kjeldahl, de bons résultats. Ainsi, une essence pure a donné, au dosage : 99.82 et 99.89. La pratique de ce dosage n'a rien de particulier et se fait à la manière ordinaire.

L'essence de moutarde possède la propriété de se dissoudre dans l'acide acétique, et, à cet état, le dosage par la méthode de Kjeldahl est tout aussi précis que sur l'essence pure.

Voici le mode opératoire préconisé par l'auteur :

On place 25 gr. de tourteau, 300 gr. d'eau et 0 gr. 95 d'acide tartrique dans une fiole conique munie d'un tube à dégagement se rendant dans une seconde fiole de même forme, contenant 50 à 75 cc. d'acide acétique et un peu de zinc et de fer en poudre. Cette fiole est munie d'un tube à dégagement se rendant dans un bidon, dans lequel on met 20 cc. de SO^4H^2, qui doit absorber les traces d'essence qui pourraient s'échapper. On chauffe la première fiole, de façon à faire distiller, en une heure et demie à deux heures, toute l'essence, puis l'on traite par la méthode de Kjeldahl le contenu des deux vases qui ont recueilli l'essence.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Les applications de l'électrolyse à la métallurgie, par M. N. Le Verrier, ingénieur en chef des mines. 1 volume de 55 pages, Gauthier-Villars éditeur. — L'auteur étudie d'abord avec détail l'affinage du cuivre, qui est l'application industrielle la plus importante de l'électrolyse. Les divers traitements des minerais de cuivre qui sont examinés ensuite, n'ont pas encore donné lieu à des résultats industriels.

Pour le nickel, l'électrolyse peut s'employer pour l'affinage et la séparation du cuivre.

Pour le zinc, le dépôt électrique présente de l'intérêt, soit comme moyen d'affinage, soit pour la galvanisation des tôles et fils de fer. L'auteur décrit les divers procédés qui peuvent être appliqués pour l'extraction du zinc de ses combinaisons et de ses minerais. La partie relative à l'application de l'électrolyse à la métallurgie des métaux précieux présente également un grand intérêt.

L'auteur, qui n'examine dans ce travail que l'électrolyse par voie humide, constate que celle-ci ne peut être considérée jusqu'à présent comme un moyen d'extraire les métaux : en effet, on emploie toujours des anodes métalliques solubles, et le courant est employé à produire un *déplacement* de métaux et non une véritable décomposition chimique. Il n'en est pas de même dans l'électrolyse par voie ignée, qui est, au contraire, employée uniquement pour l'extraction des métaux (alumi-

nium, métaux alcalins); aussi, l'auteur pense que c'est surtout dans ce genre de méthode que le domaine de l'électrométallurgie trouvera ses applications les plus étendues.

En résumé, ce travail présente un grand intérêt par l'étude des procédés de traitement électrolytique par voie humide des métaux.

X. R.

La distillation des bois, par M. Barillot, 1 volume de 166 pages de l'Encyclopédie des aide-mémoire (Gauthier-Villars et Masson, éditeurs); *prix*, 2 *fr*. 50. — L'auteur a dirigé des usines de distillation de bois, et il y a acquis des données théoriques et pratiques résumées dans ce petit volume, que liront avec fruit ceux qui auraient, soit à installer des usines analogues, soit à vérifier les produits fabriqués.

L'ouvrage de M. Barillot traite d'abord la question forestière : il définit le coût du bois, le coût du charbon, les rapports des différents termes de l'exploitation dans l'établissement des prix de revient; il indique les qualités que doivent avoir les bois pour donner de bons rendements industriels et il les établit par un nombre considérable d'expériences inédites.

Dans un second chapitre, l'auteur traite de l'installation des usines, en donne le plan général, passe en revue les appareils les plus perfectionnés qu'exige cette industrie; de nombreuses figures accompagnent chaque description.

Ensuite, l'auteur, qui est praticien, aborde la fabrication, l'obtention des produits bruts, leur rectification. Toutes les données sont chiffrées, tous les rendements sont indiqués avec précision.

Enfin, l'ouvrage est terminé par un chapitre entièrement consacré à l'analyse des produits dérivés du bois : l'analyse des acétates, l'analyse des alcools type Régie, d'après les procédés officiels, à l'établissement desquels l'auteur a tant collaboré, l'analyse des créosotes pharmaceutiques, etc., qui sont aujourd'hui la base des transactions commerciales.

Ce livre sera utile, venant au moment où l'industrie du bois paraît devoir entrer dans une crise; il sera un guide, tant pour le chimiste que pour le propriétaire forestier et l'industriel. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès de chimie appliquée de Paris (*Suite*).

Section IV. — Chimie agricole.

La section IV a tenu sept séances, sous la présidence de M. P. P. Dehérain, assisté de MM. de Lafitte, délégué d'Espagne; A. Menozzi, de Milan; Dr von Grueber, de Viennenbourg; Dr Cluss, de Halle : Bertinchamp, de Tunis; Molinari, de Liège; Demianow, de Moscou; Liebermann, de Budapest; Barthe, de Colmar; Dusserre, de Lausanne; Rossel, de Berne; Kramers, de Hollande : Limas Alves, de Lisbonne; Wiley, de Washington; Garola, vice-présidents, et de MM. Dubaele et Quantin, secrétaires.

Cette section a étudié un grand nombre de questions concernant l'analyse des terres et des engrais, la valeur de l'assimilabilité relative des phosphates et des scories ; la répression de la fraude dans le commerce des engrais ; les cultures générales et les cultures spéciales ; enfin, l'alimentation du bétail. Toutes questions qui ont été traitées avec la plus grande autorité par divers savants, entre autres MM. Dehérain, le savant et dévoué président de la section, Andouard, Garola, Wiley, Cluss, Vivien, Goffre, Lasne, Kjeldahl, Dusserre, Quantin, Silz, Thézard, de Lafitte, etc.

La section IV a nommé une Commission chargée de présenter, au prochain Congrès, une méthode générale permettant de déterminer exactement les éléments du sol assimilables par les plantes ; cette Commission est composée de MM. Garola, Molinari, Petermann, Liebermann, Cluss, Pagnoul, Quantin, Rossel, Menozzi.

La section IV a nommé trois délégués : MM. Lasne, Bertrand et Molinari, pour faire partie de la Commission d'unification des méthodes d'analyses commerciales des salins et potasses, provoquée par la section II.

La section IV a émis les vœux suivants :

1° Les diverses méthodes officielles d'analyse des engrais seront réunies dans une même publication rédigée en langues française et allemande ; M. Sidersky est chargé de cette publication ;

2° A l'avenir, lorsqu'il s'agira de doser l'acide phosphorique dans une matière organique, la destruction de celle-ci sera effectuée par le procédé Kjeldahl, à l'exclusion des méthodes par incinération qui donnent généralement lieu à des pertes de phosphore.

Les brochures suivantes ont été déposées sur le bureau de la section IV :

Dix années d'expériences agricoles, par M. Garola.

Sur la destruction du sylphe opaque par le vert de Scheele, par M. Grosjean.

Lois spéciales pour combattre la falsification des engrais, des substances alimentaires pour le bétail et des semences, par M. A. Petermann.

Sur la valeur agricole du phosphate rétrogradé, par M. Jules Joffre.

Sur la détermination de l'oxyde de fer et d'alumine dans les phosphates bruts, par le Dr von Grueber.

Photographies diverses d'expériences, par MM. Cluss, Lasne, Garola et Dusserre.

100 congressistes environ ont suivi les travaux de la section IV.

Section V. — Analyses officielles et commerciales des matières soumises a l'impôt. — Appareils de précision.

Cette section a tenu quatre séances présidées par MM. Hornus et Villavecchia, avec MM. Amagat et Beaudet, secrétaires. Elle a voté des résolutions très importantes, qui auront une heureuse influence sur l'unification des méthodes d'analyses.

1re question. — Définition du kilogramme étalon. A la suite d'un rapport de M. Delachanal, la section a émis les vœux suivants :

1° Que chaque gouvernement établisse une boite de poids étalons en

platine, composée du kilogramme et de ses sous-multiples, ainsi que des subdivisions du gramme.

Ces étalons en platine serviront à établir tous les poids en laiton, au moyen d'une table de correction dressée pour cet usage.

2° Qu'en France, on fonde un bureau de vérification des poids analogues à celui chargé du contrôle des densimètres et alcoomètres.

Actuellement, on peut faire vérifier des poids au Pavillon de Breteuil, mais cette vérification est faite d'une façon trop précise, inutile pour la pratique des analyses et, de plus, coûte trop cher. Une vérification au 1/10e de milligr. est déclarée suffisante et, dans ces conditions, pourrait être faite pour une somme assez minime.

En Allemagne, la vérification d'une boîte de poids coûte 10 marks, soit 12 fr. 50.

IIe question. — Conditions de graduation, vérification et emploi des instruments de chimie, notamment des ballons, fioles, burettes, pipettes, densimètres et aréomètres divers.

Fixation de la ou des températures auxquelles ces instruments doivent être gradués.

Élaboration d'une table de concordance entre la densité et les différents degrés, Baumé, Brix, Balling, Vivien, etc., et d'une table de correction des densités et degrés aréométriques divers suivant la température.

La section, renouvelant les décisions du Congrès de Bruxelles, a pris pour base de graduation de tous les instruments de chimie, le litre métrique ou ses subdivisions décimales, litre correspondant au volume de 1,000 gr. d'eau distillée, pesée dans le vide à la température de 4 degrés.

La section a voté les résolutions suivantes :

1° L'unité de volume est le litre métrique et ses subdivisions décimales.

2° Le poids spécifique des liquides sera rapporté à l'eau à 4 degrés; en conséquence, le densimètre sera gradué de telle façon que, plongé dans l'eau distillée à la température de 4 degrés, il affleure au trait 1,000 ou 0 par abréviation.

3° Les tables de concordance entre la densité et les différents degrés aréométriques et saccharimétriques seront dressées par une Commission internationale ; ces tables seront établies à 4, 15, 20 à 28 degrés.

Des tables de correction seront établies par la même Commission pour des températures autres que celles indiquées ci-dessus.

4° Toutes les pesées seront réduites au vide d'après les tables déduites des expériences de Regnault.

5° La température sera exprimée en degrés de l'échelle du thermomètre centigrade à hydrogène adopté par le Comité international des poids et mesures.

On décide de renvoyer à la Commission internationale toutes les autres questions relatives aux conditions de construction, jaugeage, vérification, lecture des instruments de chimie.

6° La Commission internationale, chargée d'élaborer les tables de concordance ou de correction auxquelles doivent satisfaire les instruments de polymétrie, comprendra deux sous-commissions : l'une française, l'autre allemande. Ces sous-commissions communiqueront entre

elles et s'éclaireront des lumières des délégués des différentes puissances qui voudront bien s'occuper de la question.

Ces sous-commissions sont ainsi composées :

Pour la France : MM. Amagat, Delachanal, Demichel, F. Dupont, Horsin Deon et Sidersky.

Pour l'Allemagne : MM. Weinestein, Schmidt, Dr Hager, Curtius, Fischer, Herzfeld et Barthe.

*III*e *question.* — Unification des échelles saccharimétriques et détermination du poids normal pour les saccharimètres.

Après un remarquable rapport de M. Jobin, on décide :

1° Que la base de graduation des saccharimètres sera la lame de quartz de 1 mill. d'épaisseur à 7°C (Joubert) ; on est d'accord sur ce point que l'épaisseur de la lame de quartz peut être déterminée d'une manière rigoureuse.

2° Qu'on admettra 21° 40′ ou 21° 666 (nombre déterminé par Brochy, Joubert, Serret et Serrasin) comme pouvoir rotatoire de la lame de quartz, et 66.5 comme pouvoir rotatoire spécifique du sucre cristallisable. Il est dit, en outre, que le nombre 66.5 correspond à une température de 20 degrés.

Le poids normal, ainsi calculé pour le saccharimètre français en faisant la dilution à 100 cc. métriques, est, en appliquant la formule de Berthelot,

$$\rho = \alpha \frac{v}{pl}$$

$$p = 21.666 \times \frac{66.5 \times 2}{100} = 16 \text{ gr. } 29.$$

*IV*e *question.* — Analyse commerciale des sucres.

Sur la proposition de M. Vivien, on adopte la résolution suivante :

1° Le saccharose sera dosé directement au saccharimètre sur une solution du poids normal 16 gr. 29 de sucre brut, déféquée au sous-acétate de plomb et jaugée à 100 cc. métriques.

2° Le glucose sera dosé par la liqueur de Fehling sur le liquide déféqué.

3° Pour le dosage des cendres, on fera une solution de 20 gr. de sucre brut jaugée à 100 cc., filtration, prélèvement de 20 cc. du liquide filtré; évaporation avec l'appareil de Gommeng ou un similaire, c'est-à-dire évaporation par réflexion de la chaleur et non par chauffage direct pour éviter les projections. Lorsque la matière aura l'apparence d'un sirop, ajouter 1 ou 2 cc. de $SO^4 H^2$ pur, remettre la capsule sur l'appareil d'évaporation jusqu'à carbonisation, porter au moufle, chauffer fortement pour décomposer les bisulfates, peser avec les précautions d'usage.

*V*e *question.* — Dosage de la potasse dans les salins.

On nomme une Commission composée de MM. Ferdinand Jean et Delachanal pour s'entendre avec les IIe, IVe et VIe sections, qui ont également cette question à l'ordre du jour.

La Ve section s'est également occupée de l'analyse des beurres (rapporteur M. Ferdinand Jean) et de l'analyse des alcools dénaturés, mais il n'a pas été voté de résolution à ce sujet.

Le Gérant : C. CRINON.

8120. — Paris. Impr. Ed. Durut, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'or et de l'argent dans les minerais aurifères;

Par M. P. TRUCHOT.

L'or se trouve, dans la nature, à l'état de multiples combinaisons, avec le rhodium, le palladium, le bismuth, et surtout le tellure, constituant respectivement la *rhodite*, la *porpézite*, la *maldonite*, la *kremrite*, etc. On le trouve mélangé à quantité d'autres corps, tels que : sulfure de fer, galène, blende, chalcopyrite, sulfo-antimoniures, sulfo-arséniures, etc.

Les principaux gisements, actuellement exploités, sont constitués par des roches quartzeuses, dans lesquelles l'or se trouve disséminé, soit à l'état libre, soit à l'état combiné, mélangé à des pyrites, des antimoniures, etc.

Ces roches ont des richesses extrêmement variables, oscillant entre 5 et 250 grammes à la tonne.

Cette note concerne plus spécialement le dosage de l'or et de l'argent dans ces quartz aurifères, dont on a trouvé des gisements énormes dans le Transvaal, en particulier dans le district minier du Witwatersrand.

En Australie, où l'exploitation des alluvions aurifères a été abandonnée, de nombreux filons quartzeux ont été découverts dans le Queensland, dans le district de Victoria. La Nouvelle-Zélande possède aussi un grand nombre de filons quartzeux aurifères et d'alluvions aurifères, dans l'île de Tawaï.

Presque tous ces quartz aurifères contiennent l'or associé à des sulfures de fer, de plomb, de cuivre, de zinc, des antimoniures, des arséniures, etc.

Au contraire, aux États-Unis, dans le Colorado, l'or est presque entièrement extrait de sulfures et de tellurures.

Les minerais du Transvaal sont des grès à structure granulée, mélangés d'argile, de pyrite, etc.

Les rendements des divers filons ou *reefs* varient de 15 grammes à la tonne jusqu'à 120 grammes et plus.

Les minerais, selon leur situation, sont oxydés ou sulfurés; on les divise donc en deux classes : 1° les minerais oxydés ou *free-milling*, pouvant être directement amalgamés; 2° les minerais sulfurés ou *sulphurats*, qui doivent subir divers traitements.

Des minerais offrant des teneurs aussi variables doivent donc être soumis à l'analyse pour or et pour argent, car de l'analyse dépendront : 1° le traitement à faire subir au minerai, variable suivant sa nature; 2° la marche et les conditions de l'exploitation;

3° les capitaux à engager dans l'exploitation d'une telle entreprise minière.

On voit donc de combien de précautions doit s'entourer le chimiste analyste, avant de se prononcer sur la valeur d'un minerai aurifère, même lorsque les questions d'échantillonnage et de provenance sont résolues d'une manière satisfaisante.

Le dosage de l'or et de l'argent dans ces minerais se fait généralement par la voie sèche : fusion avec de la litharge et du charbon, coupellation du culot de plomb et séparation de l'or et de l'argent.

Mais, en général, ces essais par la voie sèche ne donnent que des résultats approchés, et ont le désavantage, actuellement, de ne pas se rapprocher suffisamment, comme méthode, de la pratique industrielle (procédés au chlore, bromuration, cyanuration, etc.), qui opère par voie humide.

Nous avons donc adopté, comme méthode, le procédé au brome que W. Skey avait préconisé comme moyen de dissolution de l'or (1), et qui, depuis, a été récemment appliqué industriellement au Colorado, dans le traitement des minerais aurifères tellureux.

La pratique du procédé est la suivante :

Mode opératoire. — L'échantillon, constitué par des morceaux de quartz plus ou moins gros, est broyé finement, de façon à passer entièrement au tamis n° 80. On pèse ensuite 100 à 200 gr. de minerai, suivant sa teneur présumée en or. On les met dans un têt à rôtir et on les grille soigneusement au moufle, de façon à décomposer entièrement les pyrites, arséniures, antimoniures ou tellurures.

Le minerai, qui était gris plus ou moins foncé, devient rouge par formation de peroxyde de fer. Il doit être agité très souvent pendant le grillage. On laisse refroidir le têt et on introduit la totalité du minerai ainsi grillé dans un vase conique de 750 cc.. On le recouvre entièrement d'eau saturée de brome, puis on laisse digérer pendant trente-six heures, en agitant de temps en temps. On doit ajouter de l'eau bromée jusqu'à coloration permanente, car il peut se produire que, par suite d'un grillage incomplet, une première addition d'eau bromée ne suffise pas.

Dans un grillage bien exécuté, ce fait ne doit pas se produire.

La solution bromée est filtrée et le résidu quartzeux est lavé par décantation, à l'eau distillée, une quinzaine de fois. Le filtre est lavé plusieurs fois et la solution, introduite dans une capsule de

(1) *Chemical News*, XXII, 295.

porcelaine, est évaporée et concentrée, après acidulation par l'acide chlorhydrique, à un volume d'environ 200 cc. Il se forme un léger dépôt; on filtre. Le liquide filtré, recueilli dans une capsule en porcelaine de 500 cc., est précipité par un excès de solution de sulfate ferreux acidulée par l'acide sulfurique. On chauffe quelque temps à douce température; l'or réduit se rassemble au fond. On filtre sur un petit filtre sans cendres; la poudre brune constituant l'or est lavée par décantation avec de l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué, et enfin avec de l'eau chaude.

Le filtre est ensuite séché, calciné et pesé.

Comme contrôle, l'or obtenu peut être redissous dans l'eau régale, puis reprécipité par l'acide oxalique, après élimination de l'acide nitrique présent.

On doit faire bouillir quelque temps les solutions dans lesquelles on précipite l'or, afin de le concréter et de l'empêcher ainsi de passer au travers des filtres. Les résultats obtenus sont très bons.

Dosage de l'argent. — Le résidu du traitement par l'eau bromée, contenant l'argent à l'état de bromure, est chauffé pendant longtemps au bain-marie avec une dissolution assez concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, qui dissout le bromure d'argent. On filtre à chaud et on lave avec une solution chaude de chlorhydrate d'ammoniaque. L'argent est précipité à l'état de bromure, à la manière ordinaire, séché et pesé.

L'argent peut aussi être dosé en attaquant le minerai soigneusement grillé par l'acide nitrique et précipitant à la façon ordinaire.

Sur le dosage des éthers dans les alcools;

Par MM. BARBET et JANDRIER.

Il y a, dans les méthodes actuellement en usage pour le dosage des éthers dans les alcools, un vice fondamental, que M. Barbet a déjà signalé et que nous croyons avoir mis en évidence par les expériences qui suivent.

Dans les alcools naturels et dits d'industrie, les éthers sont toujours accompagnés d'aldéhydes, qui, sous l'action des bases employées pour la saponifiation des éthers, sont résinifiées et absorbent, de ce fait, une certaine portion de l'alcalinité initiale. Il en résulte des titrages trop élevés en éthers.

Nous avons chauffé au réfrigérant ascendant 100 cc. d'alcool additionnés de 0.1 d'aldéhyde acétique (soit 1/1,000) en présence de 10 cc. de liqueur N/10 de potasse; au bout d'une heure (temps généralement employé pour le dosage des éthers), l'alcalinité

disparue correspondait à 0.018 d'éther acétique, c'est-à-dire que 1 d'aldéhyde acétique égale 0.18 d'éther acétique. Pour un alcool qui renfermait moitié moins d'aldéhyde que le précédent, le coefficient d'influence est resté sensiblement le même.

Pour la paraldéhyde, ce coefficient s'élève à 0.03; pour l'aldéhyde acrylique, il est d'environ 0.39.

Si, d'autre part, nous faisons varier l'alcalinité initiale et employons, pour un même volume d'alcool, 30 cc. de potasse au lieu de 10, nous trouvons, pour l'acroléine par exemple, que le coefficient d'erreur passe de 0.39 à 0.70.

Ces variations, provenant de l'espèce d'aldéhyde en présence de laquelle on se trouve, du degré d'alcalinité au début de l'expérience et enfin de l'alcalinité par rapport à la quantité d'aldéhyde, permettent d'autant moins d'établir un coefficient de correction que l'aldéhyde est rarement connue avec certitude, et comme teneur, et comme nature ou espèce.

Ces considérations nous ont amenés à chercher un saponifiant des éthers qui n'eût pas, sur les aldéhydes, le pouvoir résinifiant de la potasse. Nous croyons l'avoir trouvé dans le sucrate de chaux.

Bien qu'en moyenne il suffise de 4 parties de sucre pour dissoudre 1 partie de chaux, nous conseillons d'employer une quantité de sucre un peu plus forte, 5 parties au moins. Après un contact de vingt-quatre heures, on filtre et on ajoute suffisamment d'eau distillée sucrée pour ramener la liqueur au titre N/10. Grâce au sucre, la dilution se fait sans troubler la liqueur.

Pour le dosage des éthers, on commencera par ramener aux environs de 50° l'alcool à essayer, afin d'éviter, dans une certaine mesure, la précipitation du sucrate de chaux ; pour les alcools d'industrie, on emploiera 10 cc. de sucrate pour 100 cc. d'alcool ; un chauffage de deux heures au réfrigérant ascendant suffit très largement pour que la saponification soit totale ; on termine ensuite, comme d'habitude, en dosant l'alcalinité qui reste et calculant à combien d'acétate d'éthyle correspond celle qui a disparu. Ajoutons de plus que, par le fait qu'il n'y a ni résinification, ni coloration, par conséquent, le virage des indicateurs alcalimétriques est beaucoup plus facile à saisir.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réactions colorées des combinaisons du tungstène en présence des phénols et des alcaloïdes. — M. DEFACQZ (*Comptes rendus* du 3 août 1896, p. 308). — En repre-

nant l'étude analytique des combinaisons du tungstène, l'auteur a pensé que l'acide tungstique pouvait donner des réactions colorées sur quelques solutions sulfuriques de phénols ou d'alcaloïdes, semblables à celles indiquées par M. Lucien Levy (1) pour l'acide titanique.

La combinaison du tungstène est d'abord transformée en acide tungstique ; cet acide est traité par quatre ou cinq fois son poids de bisulfate de potasse et quelques gouttes de SO^4H^2 ; on chauffe doucement; l'acide tungstique se dissout. On ajoute alors assez de SO^4H^2 pour que le contenu de la capsule ne se solidifie pas par refroidissement. A une goutte de cette solution sulfurique, on ajoute une goutte ou quelques parcelles du réactif ; on mélange intimement avec l'extrémité d'un agitateur ; les colorations obtenues sont parfois d'une extrême intensité.

En opérant ainsi, on obtient avec :

	UNE COLORATION.
Le phénol.	Rouge de Saturne extrêmement intense.
Crésol (para).	Rouge brun intense.
Thymol	Rouge vermillon.
Hydroquinone..	Violet améthyste extrêmement intense.
Résorcine	Rouge brun.
Pyrocatéchine..	Violet noir, quelquefois paraît noir.
Pyrogallol	Rouge noir.
Naphtol α	Bleu violacé.
Naphtol β	Bleu violacé.
Acide salicylique	Rouge de Saturne très intense.
Acide oxybenzoïque (méta).	Rouge de Saturne peu intense.
Acide oxybenzoïque (para).	Rien.
Quinine. . . . . } Cinchonine . . . . }	Jaune peu intense.
Morphine..	Violet améthyste, puis brune.
Codéine	D'abord rose, puis violette.
Conicine.	Rose intense.
Solanine.	Gomme-gutte.
Vératrine.	Terre de Sienne intense, puis rouge brun ; avec une trace d'eau, coloration brune.
Aconitine	Jaune brun.
Narcéine.	Vert jaunâtre, puis vert mousse.
Picrotoxine.	Rouge orange très intense.

Ces colorations sont généralement détruites par l'eau.

(1) Thèse de doctorat ès sciences, n° 716, 1891.

La strychnine, brucine, nicotine, atropine, cantharidine, caféine, santonine, pilocarpine, ergotinine, hyoscyamine, ne donnent aucune coloration.

Parmi ces réactions, les colorations données par le phénol (rouge) et par l'hydroquinone (violette) sont les meilleures au point de vue de leur sensibilité et de la facilité à se procurer le réactif. On peut ainsi facilement déceler la présence de 1/400 à 1/500 de milligr. d'acide tungstique, la coloration due à l'hydroquinone tire alors sur le rose. X. R.

Urine des mangeurs d'asperges réduisant la liqueur de Fehling. — M. CROLAS (*Répertoire de Pharmacie*, août 1896, p. 367). — M. Crolas a constaté que l'urine émise par une personne ayant mangé des asperges réduisait la liqueur de Fehling; cette réaction semblerait déceler la présence du glucose bien que l'urine n'en contienne pas trace. En effet, traitée par le sous-acétate de plomb, puis par le sulfate de magnésie et filtrée, elle n'a aucune action sur la liqueur de Fehling et ne dévie pas le plan de polarisation.

Beaucoup d'autres urines, ne contenant pas de sucre, mais des déchets en assez grande quantité, ont une action réductrice nette, aussi doit-on toujours traiter les urines comme il vient d'être indiqué avant d'y rechercher la présence du sucre.

X. R.

Urine contenant une grande quantité de leucine. — M. VILLIERS (*Répertoire de Pharmacie*, juillet 1896 p. 326). — M. Villiers a eu l'occasion d'analyser l'urine d'un varioleux, dans laquelle il a cherché la présence de l'albumine par les procédés ordinaires, c'est--dire en chauffant après acidification avec des traces d'acide acétique; en se refroidissant, l'urine présentait une grande opacité qui disparaissait en chauffant de nouveau. Le précipité n'était autre chose que de la leucine; M. Villiers a cru devoir signaler le fait observé par lui, parce qu'on trouve rarement une urine contenant autant de leucine.

M. Portes fait remarquer que les acides ne transforment pas l'albumine en leucine; cette transformation n'a lieu que sous l'influence des alcalis et des ferments; la pancréatine est du nombre des ferments qui opèrent la transformation en question. X. R.

Point de congélation du lait de vache. — MM. BORDAS et GÉNIN (*Comptes rendus* du 31 août 1896, p. 425). — Différents auteurs ont indiqué que le lait de vache avait un point de congé-

lation constant et qu'on pouvait se servir de cette donnée pour déterminer le mouillage d'un lait. M. Hamburger prend comme point fixe de congélation du lait pur — 0 degré 56 et admet qu'un relèvement de 0 degré 005 correspond à 1 pour 100 d'eau ajoutée.

Pour vérifier cette méthode, les auteurs ont déterminé d'abord le point de congélation de 50 laits de vaches de races diverses, en se servant du cryoscope de Raoult, légèrement modifié. Ils ont trouvé, pour 22 laits, — 0 degré 52 ; pour 11 laits, — 0 degré 53, et, pour les autres laits, un point de congélation variant de — 0 degré 44 à — 0 degré 56. Les petits laits, obtenus en coagulant le lait par la présure, se congèlent à une température variant de — 0 degré 47 à — 0 degré 80.

En résumé, la cryoscopie appliquée à la recherche du mouillage n'est ni simple, ni sûre. La détermination de la densité ou de l'extrait, plus aisée à effectuer, donne d'aussi bonnes indications ; mais, d'une manière générale, le mouillage ne peut être sûrement établi que par un examen comparatif des éléments du lait mouillé et du lait type. On ne peut condamner un marchand sur les simples indications d'un densimètre, ou par le point de congélation ou par le poids d'un extrait. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates. — M. Thomas S. GLADDING (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 721). — La méthode acétique pour le dosage de l'alumine dans les phosphates de chaux, par trois précipitations successives, est ennuyeuse, quoique exacte, si l'on prend les précautions convenables.

Mode opératoire — 4 gr. de l'échantillon finement pulvérisé, préalablement privé, à l'aide d'un aimant, des parcelles de fer métallique provenant du mortier de fer employé pour la pulvérisation, sont mis en digestion, pendant une demi-heure, avec environ 30 cc. d'HCl dilué (de moitié) presque à la température de l'ébullition. On filtre et on lave entièrement dans une fiole graduée de 200 cc. ; on ajoute un peu d'AzO^3H; on fait bouillir pour oxyder le fer ; on refroidit et on complète. On prélève deux parties aliquotes, une de 50 cc. = 1 gr., et l'autre de 25 cc. = 0.5 gr. On procède ensuite comme il suit :

On neutralise les deux solutions avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité formé se dissolve avec difficulté, et on refroidit. La neutralisation est alors complétée en ajoutant de l'ammoniaque diluée, jusqu'à ce que le précipité reste faiblement

permanent; on le redissout alors dans HCl dilué, qu'on ajoute goutte à goutte, en agitant constamment. Dans un autre vase, on a préparé un mélange de 15 cc. d'une solution d'acétate d'ammoniaque concentré et 5 cc. d'acide acétique.

On verse alors soigneusement la solution froide et faiblement acide des phosphates dans ce mélange, en agitant continuellement.

On fait digérer à 60 degrés pendant une demi-heure à une heure, jusqu'à ce que le liquide surnageant soit clair et que le précipité floconneux se soit bien rassemblé au fond.

On filtre, et on lave le précipité une fois, avec une solution d'acétate d'ammoniaque à 10 pour 100, en rinçant simplement le vase où la précipitation a eu lieu. On dissout ensuite le précipité placé sur le filtre, dans le même vase, avec quelques cc. d'HCl dilué au quart et chaud. On emploie aussi peu d'acide que possible, afin de maintenir un faible volume à la solution. On ajoute 1 gr. de phosphate d'ammoniaque; on neutralise avec de l'ammoniaque, et on ajoute HCl jusqu'à dissolution exacte, et, comme prédemment, on verse dans un mélange de 15 cc. de solution d'acétate d'ammoniaque et de 5 cc. d'acide acétique. On fait digérer à 60 degrés une demi-heure à une heure; on filtre et on lave une fois avec une solution d'acétate au 1/10. On redissout et on répète la précipitation, en ayant soin d'ajouter encore 1 gr. de phosphate d'ammoniaque à la solution. On lave enfin le précipité trois fois avec la solution diluée d'acétate. On prend le filtre tout humide, et on le calcine graduellement, dans une capsule de platine tarée, jusqu'à ce que le papier soit entièrement brûlé. On porte ensuite au chalumeau, pendant une minute. On pèse le mélange des phosphates de fer et d'alumine. Le fer est dosé volumétriquement sur la dissolution des phosphates mélangés.

Le fer peut aussi être titré directement par la méthode au bichromate.

L'auteur, ayant reconnu que cette méthode était très ennuyeuse et très laborieuse, y a apporté une modification, qui consiste à séparer l'alumine du phosphate de chaux et de l'oxyde de fer, grâce à sa solubilité dans un excès de potasse caustique.

La solution employée contient 500 gr. de potasse caustique chimiquement pure (ne contenant pas d'alumine) par litre.

L'auteur a vérifié cette méthode à l'aide d'une solution d'alun d'ammoniaque à 20 gr. par litre, 10 cc. contenant 0.0225 d'alumine.

On ajoute 15 cc. de solution de potasse à la solution contenant le mélange des phosphates d'alumine (10 cc. d'alun d'ammoniaque), de fer et de chaux. On laisse digérer pendant une heure

à 70 degrés, en agitant de temps en temps. On filtre et on neutralise le filtrat par HCl, et l'alumine est précipitée à l'état de phosphate par l'acétate d'ammoniaque, comme il a été décrit dans la méthode à l'acétate.

Les résultats obtenus sont très bons.

Cette méthode est, d'après l'auteur, employée dans son laboratoire depuis plus d'une année.

M. Gladding a fait des essais comparatifs avec la méthode de M. H. Lasne (1), qui emploie la soude caustique au lieu de la potasse caustique, et précipite par l'hyposulfite d'ammoniaque.

L'auteur a fait quelques essais comparatifs et a trouvé, avec les deux méthodes, des résultats extrêmement proches.

Mode opératoire. — La roche phosphatée, finement pulvérisée, est traitée par un aimant, qui enlève les parcelles de fer qui pourraient se détacher du mortier pendant le broyage. On dissout 4 gr. dans 30 cc. d'HCl dilué de moitié, en chauffant un peu au-dessous du point d'ébullition, pendant une demi-heure, afin d'empêcher la dissolution des pyrites. On passe dans une fiole jaugée de 200 cc. On ajoute quelques gouttes d'acide nitrique ; on fait bouillir. On refroidit et on complète. On prend 50 cc. et on verse dans 20 cc. de la solution de potasse caustique. On fait digérer pendant une heure à 70 degrés, en agitant de temps en temps. On laisse déposer et on filtre sur un grand filtre, en décantant le liquide surnageant, et finalement, lavant le précipité deux ou trois fois à l'eau chaude.

On ajoute au filtrat 1 gr. de phosphate d'ammoniaque ; on acidifie avec H Cl ; on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à précipité léger permanent, et on redissout dans H Cl dilué ajouté goutte à goutte.

On ajoute un mélange de 15 cc. de solution d'acétate d'ammoniaque et 5 cc. d'acide acétique (à 30 pour 100) et on fait digérer pendant une demi-heure à 70 degrés. On filtre ; on lave cinq ou six fois avec une solution chaude d'acétate d'ammoniaque à 10 pour 100, en mettant chaque fois le précipité en suspension.

On calcine sur une petite flamme, jusqu'à ce que le papier soit carbonisé ; on augmente la flamme et, quand il est brûlé complètement, on porte à la soufflerie pendant une minute.

Le précipité est constitué par du phosphate d'alumine ; on multiplie par le facteur 0.418, qui donne le poids correspondant d'alumine.

P. T.

(1) NOTE DU TRADUCTEUR. — Nous ferons remarquer que la méthode de M. H. Lasne a été communiquée à l'Académie des sciences, le 1er juillet 1895, c'est-à-dire il y a plus d'un an.

Dosage de la magnésie à l'état de pyrophosphate. — M. NEUBAUER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1896, p. 435). — L'auteur a fait une étude spéciale sur la composition du phosphate ammoniaco-magnésien, suivant les circonstances de sa formation.

1° S'il se forme en solution neutre ou ammoniacale, en l'absence d'un excès de sel de magnésie, les sels ammoniacaux de la liqueur agissent de telle sorte qu'il contient moins de magnésie que sa formule ne l'indique.

2° S'il prend naissance en présence d'un excès de sel magnésien et que, pendant sa formation, il ne soit pas soumis à l'influence d'un excès d'ammoniaque, il possède sa composition normale.

3° Enfin, s'il se forme en présence d'un excès d'ammoniaque, en même temps que d'un excès de sel magnésien, il contient une quantité de magnésie supérieure à celle qui correspond à sa formule.

De là, des causes d'erreurs dans les dosages de la magnésie et de l'acide phosphorique, car le précipité prend toujours naissance dans l'état 1 ou l'état 3 et jamais dans l'état 2. C. F.

Dosage des sulfures dans le carbure de calcium. — M. FRED. J. POPE (*Journ. of Amer. Chem. Soc.* 1896, p. 740). — Une quantité pesée de carbure de calcium est introduite dans un vase conique, muni d'un entonnoir à robinet et d'un tube de dégagement, communiquant avec un flacon, en relation lui-même avec un plus petit. Les deux flacons contiennent 150 cc. d'une solution d'acétate de plomb déci-normale. On ajoute de l'eau, doucement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acétylène. Quand la réaction a cessé, on fait couler dans le vase conique 25 à 40 cc. de SO^4H^2 dilué au tiers et on fait bouillir doucement ; l'hydrogène sulfuré se dégage et précipite une certaine quantité de plomb à l'état de sulfure. Lorsque le gaz ne se dégage plus, on fait passer un courant d'air, pour entraîner les dernières traces, et on filtre le contenu des deux flacons.

Le liquide filtré est amené à 500 cc., et l'excès de plomb est titré, soit par le bichromate de potasse, soit par l'acide arsénieux.

La différence entre le plomb contenu dans la quantité d'acétate employée (150 cc.) et le plomb dosé dans le liquide filtré donne la quantité transformée en sulfure et, par suite, la quantité d'hydrogène sulfuré correspondante.

L'auteur a trouvé des échantillons de carbure de calcium contenant 3.37 et 3.57 pour 100 de soufre. P. T.

Recherche des arsénites dans les arséniates. — M. JAWOROWSKI (*Pharm. Zeits. f. Russland.*, 1896, p. 358). — Les arséniates peuvent être souillés d'acide arsénieux. On le reconnaît en versant 1 cc. de solution concentrée du sel à essayer dans 5 cc. d'iodure de potassium amidonné, coloré en bleu clair par une trace d'iode. En présence d'acide arsénieux, la coloration disparaît.

Les arséniates acides et l'acide arsenique doivent être dissous avant l'essai dans un excès de bicarbonate de soude. C. F.

Solubilité du sulfate de baryte. — M. KUSTER (*Zeits. f. anorg. Chemie*, 1896, p. 261). — R. Frésenius et E. Hintz ont récemment publié un travail démontrant que le sulfate de baryte se dissout à l'état naissant dans 100,000 parties d'eau. Ce résultat diffère beaucoup de ceux obtenus par d'autres chimistes, comme Kohlrausch et Rose : 436,700 parties d'eau à 18 degrés ; F. Hollemann : 429,700 à 18 degrés 4, etc.

En ce qui concerne l'influence des différents acides et sels sur la solubilité du sulfate de baryte, R. Frésenius et Hintz concluent que la présence des chlorures de baryum, de sodium et d'ammonium et celle de l'acide sulfurique diminuent la solubilité, tandis que la présence de l'acide nitrique (8 à 10 pour 100) l'augmente.

L'auteur de la présente communication dit, en résumé, après une critique détaillée des opérations effectuées par Frésenius et Hintz, que les chiffres donnés par ces chimistes ne peuvent être admis comme réels. Néanmoins, leurs conclusions peuvent être admises dans leur principe. C. F.

Essai du sulfate de quinine. — M. MELCHIOR KUBLI (*Pharmaceutical Journal*, 22 août 1896, p. 157). — D'après l'auteur, les procédés employés actuellement pour la recherche des impuretés dans le sulfate de quinine commercial, sont insuffisants, même l'essai à l'ammoniaque de Kerner. Il a imaginé, pour la recherche des alcaloïdes étrangers dans la quinine, deux essais qu'il nomme, l'un *essai à l'eau*, l'autre *essai à l'acide carbonique*. En combinant ces deux essais, il peut parvenir à déterminer et à apprécier les impuretés qui souillent le produit commercial.

Essai à l'eau. — Il est basé sur ce fait que les sulfates des alcaloïdes autres que la quinine sont plus solubles dans l'eau que le sulfate de quinine, tandis que les mêmes alcaloïdes libres sont, au contraire, moins solubles dans le même liquide que la qui-

nine elle-même; de la quantité d'eau nécessaire pour redissoudre le précipité d'alcaloïdes produit par un alcali dans une solution de sulfate de quinine commercial, on peut déduire la teneur en impuretés de ce même sel. Cet essai est conduit de la manière suivante :

1 gr. 793 de sulfate de quinine, préalablement séché à 40-50 degrés, de façon qu'il ne contienne plus que 4.6 pour 100 ou 2 molécules d'eau de cristallisation, est dissous dans 60 gr. d'eau bouillante contenue dans un vase taré; l'ébullition est continuée pendant cinq minutes; on ramène ensuite avec de l'eau de façon que la solution pèse 62 gr. exactement, puis on refroidit à 20 degrés, en agitant fréquemment, et on laisse à cette température pendant une demi-heure. On filtre au bout de ce temps, et à 5 cc. du filtrat, on ajoute exactement 3 gouttes d'une solution de carbonate de soude très pur à 10 pour 100. Avec une burette graduée en 1/10 de cc. et remplie d'eau à 20 degrés, on ajoute de cette dernière jusqu'à ce que l'opalescence produite dans la solution par le carbonate de soude ait disparu. Le sulfate de quinine chimiquement pur exige, dans ces conditions, exactement 10 cc. d'eau distillée à 20 degrés; avec un mélange de cinchonidine et de sulfate de quinine, les résultats obtenus sont les suivants :

Sulfate de quinine contenant :	Eau nécessaire pour obtenir une solution claire.
1 pour 100 de sulfate de cinchonidine . .	10. 4 cc.
2 — — — . .	10. 8
3 — — — . .	11. 2
4 — — — . .	11. 6
5 — — — . .	12. »
6 — — — . .	12. 4
7 — — — . .	12. 8
8 — — — . .	13. 2
10 — — — . .	14. »
15 — — — . .	16. »

D'après ce tableau, on peut voir que pour un accroissement de 1 pour 100 en sulfate de cinchonidine, il faut ajouter un volume correspondant d'eau de 0 cc. 4.

Les sulfates des alcaloïdes autres que la cinchonidine, tels que ceux de cinchonine, de quinidine, mélangés au sulfate de quinine, demandent également une addition d'eau de beaucoup supérieure à 10 cc., volume qui peut être regardé comme normal et correspondant à un sulfate de quinine pur. 12 cc. d'eau ajoutée pourraient être regardés, d'après l'auteur, comme limite maximum officielle de la pureté du produit, ce qui donnerait.

d'après lui, une tolérance d'environ 3 pour 100 d'alcaloïdes étrangers.

L'essai précédent paraît donc très suffisant, mais l'auteur a reconnu, dans l'action de l'acide carbonique sur les alcaloïdes, une seconde méthode, qui permet d'apprécier à quels alcaloïdes on a affaire, et la combinaison des deux essais peut renseigner, d'une part, sur la quantité des impuretés, et d'autre part, sur la nature de ces mêmes impuretés.

Essai à l'acide carbonique. — Cet essai est basé sur ce fait, que si, à une solution de sulfate de quinine saturée à la température ordinaire, on ajoute du carbonate de soude pour précipiter la quinine, celle-ci est très soluble dans le bicarbonate de soude, et si, dans cette dernière solution, on fait passer un courant de CO^2 pendant un certain temps, la quinine dissoute se reprécipite sous forme de belles aiguilles, tandis que les autres alcaloïdes traités de la même façon, ne se précipitent pas, ou que les précipités obtenus se présentent sous un autre aspect.

Cet essai est conduit de la façon suivante :

5 cc. de solution de sulfate de quinine, préparée comme il a été dit précédemment pour l'essai à l'eau, sont précipités avec 3 gouttes de carbonate de soude à 10 pour 100, et le précipité obtenu est redissous à l'aide de 5 cc. d'une solution de bicarbonate sodique (bien exempt de carbonate neutre); on fait passer dans cette solution, maintenue à 15 degrés, un courant de CO^2 d'environ 80 à 100 bulles par minute, pendant environ trente minutes; au bout de ce temps, toute la quinine est précipitée et occupe un volume assez considérable, que l'on peut mesurer en transvasant le mélange dans une éprouvette graduée en 1/10 de cc. et laissant reposer un temps normal d'environ une à deux heures.

Lorsque le sulfate de quinine soumis à l'analyse contient de 1 à 3 pour 100 d'alcaloïdes étrangers, la séparation du précipité peut demander au moins un jour, malgré de fréquentes agitations.

Pendant le passage de CO^2, l'apparence du précipité séparé au sein de la liqueur peut donner une indication de la pureté du sel. Avec le sulfate de quinine pur, on obtient un dépôt très abondant, qui, à l'œil nu, paraît amorphe mais, au microscope, est constitué par de belles aiguilles; avec une impureté en alcaloïdes de 1 pour 100, le précipité est granulé, et, avec 3 à 4 pour 100, il est nacré. Lorsque les impuretés atteignent 10 pour 100, il n'y a pas de précipitation au bout de trente minutes.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus avec cet essai.

Le sulfate de quinine pur donne un précipité amorphe qui occupe un volume de 1.4 à 1.5 cc.

Sulfate de quinine contenant	Sulfates de Cinchonidine	Sulfates de Quinidine	Sulfates de Cinchonine	Précipité
—	—	—	—	—
	cc.	cc.	cc.	
1 pour 100...	1.8 à 1.9	1.8	1.8 à 2.1	en partie granulé
5 — ...	0.6	traces	1.0	granulé
10 — ...	traces	traces	rien	

L'aspect du précipité est une indication de l'impureté, lorsque son volume approche de la normale.

Exemples de divers sulfates commerciaux de quinine qui ont été soumis aux deux essais :

	Essai à l'eau	Essai à l'acide carbonique	Impuretés	
	—	—	—	
Echantillon nº 1.	10.5 cc.	1.4 à 1.5 non granulé	0.5 p. 100	
— nº 2.	10.5 —	1.5 à 1.6 —	0.5 —	
— nº 3.	15.0 —	traces	7.0 —	
— nº 4.	18.5 —	aucun précipité	12.0 —	
— nº 5.	17.0 —	un peu plus que des traces	7.0 —	quinidine et cinchonine
— nº 6.	16.5 —	traces	9.0 —	

D'après les résultats de ces deux essais, le sulfate de quinine peut être regardé comme exigeant 10 cc. dans l'essai à l'eau, et le précipité occupé dans l'essai à l'acide carbonique être égal à 1.4 à 1.5 cc. Une impureté de 1 pour 100 en alcaloïdes étrangers nécessite 11 cc. d'eau et donne un précipité de volume 1.8 à 2.0 cc., qui est en partie granulé ; à 2 pour 100 d'impuretés, 12 cc. d'eau et précipité entièrement granulé de volume 1.4 cc.; 3, 4 et 5 pour 100 d'impuretés exigent 13, 14 et 15 cc. d'eau et ne donnent plus à l'essai de CO^2 que 1 cc., 0.8 cc. et 0.5 cc. comme volume du précipité, qui est toujours granulé. H. C.

Nouvelle réaction de l'acide picrique. — M. A. SWOBODA (*Zeits. des Allg. Österr. Apoth. Vereines,* 1896, p. 617). — La réaction jusqu'ici la plus caractéristique consistait à teindre quelques fils de soie au moyen de la solution aqueuse.

Une autre méthode consiste à faire bouillir la solution picrique fortement alcalinisée, avec du glucose, du cyanure de potassium ou du sulfure de potassium. La liqueur se colore ainsi en rouge par formation d'acide iso-purpurique.

Ces réactions sont méticuleuses et assez longues. La suivante est, au contraire, simple, facile et rapide :

On mélange la solution picrique froide avec une solution de bleu de méthylène, également froide. Il se forme aussitôt un précipité floconneux, de couleur violette. Ce précipité est soluble dans l'éther, le chloroforme et l'eau chaude, avec une coloration bleue. La solution chloroformique évaporée laisse un résidu violet.

Le précipité est vraisemblablement un picrate.

On peut renverser la réaction et employer l'acide picrique pour déceler le bleu de méthylène. C. F.

Pouvoir émulsif des huiles. — (*Rundschau*, 1896 p. 489). — Le pouvoir émulsif des huiles fournit un moyen de distinguer l'huile d'olive et l'huile d'arachide des autres huiles. L'huile d'arachide forme des émulsions extrêmement stables, comparables seulement, à ce point de vue, aux émulsions d'huile d'olive ou de lin. L'huile de lin se révèle par son odeur et son goût. Quant à l'huile d'olive, l'essai d'émulsion permet de la distinguer très facilement.

L'essai se divise en deux parties : 1° essai à l'eau de chaux ; 2° essai à l'ammoniaque. On place dans une éprouvette à gaz graduée 20 à 25 cc. du mélange suivant :

A. —	Huile.	4 cc.
	Eau de chaux.	6
B. —	Huile.	4
	Ammoniaque à 10 degrés	6

On agite les deux éprouvettes fortement et on laisse reposer une heure.

A. — Il se forme, principalement dans l'essai A, une émulsion blanche, qui se sépare ou est stable. Dans le second cas, on est en présence d'huile d'olive ou d'huile d'arachide ; dans le premier, c'est-à-dire s'il se forme une couche huileuse, trouble à la surface, c'est qu'il y a de l'huile de coton, de sésame ou de ricin.

B. — On observe si l'émulsion est stable et si la liqueur est fluide comme du lait ou épaisse comme de la crème. L'huile d'arachide donne, avec l'ammoniaque, une émulsion très fluide, tandis que l'huile d'olive donne, au contraire, une émulsion de consistance épaisse. Quant aux huiles de sésame, de coton et de ricin, elles ne s'émulsionnent pas avec l'ammoniaque.

Pour les mélanges d'huiles, la méthode ne peut être employée. Elle n'est utilisable que comme réaction d'identité, mais non pour la recherche des falsifications. C. F.

Sur la composition des extraits de viande. — MM. J. KÖNIG et A. BÖMER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1896, p. 548). — Les extraits de viande sont préparés en épuisant la viande hachée par l'eau à la température ordinaire ou à 75-80 degrés, et en évaporant le produit obtenu. Ils renferment donc les composés azotés de la chair musculaire solubles dans l'eau froide (créatine, créatinine, sarcine, xanthine, carnine,

acide inosique, acide urique et urée), des composés non azotés, tels que l'acide lactique, l'acide butyrique, l'inosite, le glycogène et la majeure partie des sels solubles (chlorures et phosphates). Ces produits sont donc pauvres en gélatine et en matières albuminoïdes solubles.

Kemmerich et Stutzer ont cependant constaté, dans l'extrait de viande, la présence de quantités notables de gélatine, albumines et peptones. König et Bömer ont repris l'étude de cette question, en appliquant les mêmes procédés que Kemmerich et Stutzer.

A. — *Précipitation fractionnée par l'alcool à diverses concentrations.* — L'extrait de viande est traité par l'alcool à 90° ; on dissout le précipité dans l'eau et l'on précipite des portions déterminées de la solution par l'alcool de 78 à 80°, de 70 à 73° et de 60 à 64°. On lave avec de l'alcool de même concentration et on dose l'azote des précipités recueillis. L'alcool à 80° ne précipite pas entièrement les albumoses, car le filtrat donne encore nettement la réaction du biuret et la dose d'albumose trouvée est plus forte en employant le sulfate d'ammoniaque comme précipitant.

B. — *Précipitation des peptones par le phosphotungstate sodique.* — Les auteurs ont remarqué que ce réactif précipite immédiatement à l'état de flocons les albumoses, les peptones et une forte partie des bases de la viande ; une autre partie de ces bases se sépare peu à peu.

Dans les solutions diluées, la créatine paraît ne se précipiter qu'après sa transformation en créatinine (par l'action des acides). Ce réactif permet de séparer par un contact prolongé 90 pour 100 des composés azotés de l'extrait de viande.

C. — *Teneur de l'extrait de viande en peptone proprement dite.* — La présence de la peptone est constatée, après précipitation des albumoses, par le sulfate d'ammoniaque ou le sulfate de zinc, en soumettant le filtrat à la réaction du biuret. Les auteurs n'ont trouvé que très peu de peptones dans les extraits examinés.

D'après les chiffres publiés par König, l'extrait de viande ne renferme que peu ou point de gélatine, de peptones et de combinaisons amidées ; les composés azotés de ces produits consistent en bases de la viande, albumoses, sels ammoniacaux et combinaisons azotées non précipitables par le phosphotungstate sodique.

La marche suivante est recommandée pour l'analyse des extraits de viande :

1° On dose les albumoses par précipitation par le sulfate d'ammoniaque solide, que l'on ajoute à la solution, jusqu'à saturation, et en agitant constamment ; on lave avec une solution saturée du même sel.

Le précipité est recueilli, séché et pesé; on détermine la quantité de sulfate d'ammoniaque qu'il renferme et on a la proportion d'albumose par différence.

Si l'on fait usage du sulfate de zinc, on dose l'azote par la méthode de Kjeldahl.

2° Dans la liqueur provenant de la séparation de l'albumose, on recherche la peptone par la réaction du biuret.

3° Une solution aqueuse de l'extrait de viande est soumise à la distillation en présence de magnésie, pour le dosage de l'ammoniaque.

4° Si le produit est exempt de peptone, on précipite la solution par le phosphotungstate sodique.

De l'azote total du précipité obtenu, on retranche une quantité correspondant à la teneur en gélatine albumose et ammoniaque; la différence représente l'azote des bases de la viande. Il est bon de ne filtrer qu'après un contact de cinq à sept jours.

5° La différence entre le chiffre représentant l'azote total et ceux fournis par les dosages 1, 2 et 4 représente l'azote des autres constituants de ces préparations. X. R.

Dosage de l'extrait sec dans les eaux. — M. le docteur O. EBERHARD-LUDWIGSLUST (*Chem. Zeit.*, 1896, p. 480). — Le résidu sec à 100 degrés, laissé par les eaux, est éminemment hygroscopique. Il en résulte une surcharge, lorsqu'on n'opère pas les pesées avec grand soin et surtout avec rapidité. Pour parer à cette cause d'erreur, l'auteur enferme la capsule dans une enveloppe de verre tarée et sèche, formée de deux vases en verre de Bohême s'emboîtant très exactement.

Le docteur Eberhard, s'appuyant sur les résultats d'une longue expérience, donne, en outre, communication de sa façon d'opérer dans l'analyse des eaux potables : 1° le dosage de l'extrait sec est effectué sur 250 cc.; 2° il ne dose pas la perte au rouge, cette opération nécessitant l'emploi du platine, alors que le nickel peut servir dans tous les autres cas, et ne fournissant pas de données utiles pour apprécier la valeur de l'eau ; 3° le dosage du chlore est effectué au moyen d'une liqueur d'argent dont chaque cc. correspond à 1 milligr. de chlore; 4° les matières organiques sont dosées sur 100 cc.; trois essais sont toujours pratiqués; 5° dureté : par la liqueur alcoolique de savon ; 6° la dureté *fixe* est seulement utile, quand la dureté totale est très grande; 7° essai concernant l'acide nitrique au moyen de la diphénylamine; 8° ammoniaque par le Nessler ; 9° acide nitreux par la solution iodo-zincique d'amidon (Ces trois dosages sont effectués en employant des échelles colorimétriques) ; 10° cuivre, plomb, etc., sur la solution chlorhydrique du résidu sec; 11° nombre de colo-

nies obtenues par ensemencement sur bouillon de culture à base de gélatine et de peptone. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Vernis et huiles siccatives, par M. Ach. Livache. 1 volume de 316 pages, chez MM. Baudry et Cie, éditeurs, 15, rue des Saints-Pères, Paris. *Prix, relié* : 10 *francs*. — Cet ouvrage s'adresse aux industriels qui travaillent les huiles siccatives ou qui fabriquent les vernis, ainsi qu'aux chimistes qui sont appelés à se livrer à l'essai de ces produits.

La première partie du livre de M. Livache est consacrée aux *vernis* dits *volatils*, c'est-à-dire à ceux qui sont fabriqués avec des résines et des dissolvants volatils; la deuxième partie comprend les *vernis gras*, c'est-à-dire ceux qui renferment des résines, une huile siccative et un dissolvant volatil.

Les matières premières servant à la fabrication des vernis sont examinées par l'auteur au point de vue des propriétés qui préoccupent plus particulièrement le fabricant.

En ce qui concerne les huiles siccatives, les fabricants de toiles cirées, de cuirs vernis, de tissus imperméables, de linoléum, etc., trouveront dans ce volume les procédés suivis, soit pour obtenir des huiles séchant rapidement, soit pour amener celles-ci à un état convenable d'épaississement ou de solidification, soit pour les transformer en substance solide, dite *caoutchouc des huiles*, qui a trouvé de nombreuses applications.

L'auteur a indiqué brièvement les formalités auxquelles sont soumises, en France, la fabrication des vernis et les différentes opérations qu'on fait subir aux huiles siccatives. C. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès de chimie appliquée de Paris (*Suite*).

SECTION VI. — INDUSTRIES CHIMIQUES.

La section VI a tenu six séances présidées par MM. Sorel, président de la section, de Regel, Urbain, Adrian, Setlick, avec MM. Buisine, Pigeon, Chesneau, Olivier, F. Jean, comme vice-présidents; M. Franche, pour secrétaire.

Un grand nombre de communications ont été faites sur les sujets les plus variés, entre autres sur la fabrication du chlore, par M. Sorel; sur la fabrication des acides minéraux, par le dévoué secrétaire de la section, M. Franche; sur le dosage du nickel, par M. Goutal; sur l'industrie des phosphates, par M. Lasne, dont le mémoire est un véritable traité sur la matière; sur l'unification des méthodes d'analyse des miniums, par M. Forestier; sur le dosage de l'acide tartrique, par M. Carles; sur le dosage de l'hématéine, par M. Aglot. Citons aussi plusieurs rapports considérables de MM. Ferdinand et Jules Jean sur l'analyse des cuirs, des peaux, sur le dosage de la gélatine, sur le dosage des acides gras dans les produits de saponification, sur les extraits tannifères, sur les questions relatives au papier, par MM. Urbain et Schlumberger.

Sur l'analyse de la gutta-percha, par M. Montpellier.

Sur le dosage de la glycérine dans les glycérines brutes, par M. Moutonnet, etc.

La section VI a émis le vœu suivant : qu'une entente entre producteurs et consommateurs s'établisse sur les conditions que doit remplir la glycérine employée à la fabrication de la dynamite, et que cette question si importante soit mise à l'ordre du jour du prochain Congrès.

Section VII. — Photographie.

La section VII a tenu quatre séances dans la salle de la Société française de photographie, 76, rue des Petits-Champs, mise gracieusement à la disposition du Congrès par M. Davanne, le dévoué président de cette Société. Le bureau a été ainsi constitué :

Présidents d'honneur : MM. Zenger, de Prague; Eder, de Vienne.

Président : M. Lippmann, membre de l'Institut.

Vice-Présidents : MM. Davanne, général Sebert, Pector, Vogel.

Secrétaires : MM. E. Silz, pour la France, Puttmann, pour la Belgique, Valenta, pour l'Autriche.

Un grand nombre de communications ont été faites :

Sur la photographie de l'invisible, par M. Zenger, qui explique la photographie par la méthode de Röntgen, sans invoquer la présence des rayons X.

Sur la préparation d'une couche sensible sans grains, par MM. Lumière frères, communication suivie d'une longue discussion à laquelle ont pris part des voix autorisées, celles de MM. Lippmann, Zenger, Davanne, Pector, etc.

Sur le mode d'emballage des plaques, par le capitaine Colson, qui recommande l'emploi d'un nouveau papier au bichromate pour envelopper les plaques.

La section émet le vœu que la formule de cette préparation soit communiquée le plus tôt possible aux fabricants.

Enfin, on a projeté les collections de radiographies de M. Albert, chef du service de la photographie à la Salpêtrière, et de M. Maurice Buquet, président du Photo-Club de Paris.

Ajoutons la très remarquable conférence de M. Zenger sur la théorie physico-chimique des corps simples, qui a émerveillé l'auditoire, M. Zenger étant parvenu à prouver que la matière dans l'univers et dans la suite des siècles se condense comme la matière cosmique des nébuleuses. M. Zenger commence donc à déchirer le voile qui rend mystérieuses les transformations de la matière.

La section VII émet les vœux suivants :

1° Que sur chaque boîte ou enveloppe l'âge de l'émulsion soit indiqué;

2° Que les fabricants de produits photographiques inscrivent sur les boîtes ou flacons qui contiennent ces produits, leurs dénominations chimiques ou leurs formules, au lieu des noms bizarres souvent employés et qui ne devront figurer qu'à titre de marque commerciale;

3° Que les administrations douanières donnent suite aux vœux précédemment formulés en vue d'augmenter les facilités et de prendre les précautions voulues, telles que l'ouverture des colis à domicile.

(*A suivre.*)

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 7 mars 1896 au 16 avril 1896.

254.704. — 12 mars 1896. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour la fabrication des dérivés iodés des acides oxybenzoïques.

254.730. — 13 mars 1896. — **Langheld.** — Procédé pour préparer des solutions d'ozone.

254 916. — 20 mars 1896. — **Brunjes.** — Procédé pour l'extraction de l'acide silicique des matières argileuses.

255.183. — 31 mars 1896. — **Société Christiana Minekompani.** — Procédé pour la production de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux, d'acide nitreux ou nitrique, des nitrites ou nitrates, à l'aide de l'azote de l'air atmosphérique ou de l'azote contenu dans les produits de combustion d'une provenance quelconque.

255.215. — 28 mars 1896. — **Société Brande et Cie.** — Appareil présentant une grande surface de condensation et qui, additionné d'un four à soufre, sert à produire l'acide sulfurique.

255.331. — 4 avril 1896. — **Hamilton.** — Perfectionnement dans la production du carbonate basique de plomb ou blanc de plomb.

255.384. — 7 avril 1896. — **Boblique.** — Procédé de traitement des phosphates d'alumine naturels ou artificiels.

255.451. — 10 avril 1896. — **Compagnie générale l'Alumine, exploitation des brevets F. Raynaud (Société anonyme).** — Traitement nouveau ou perfectionné des minerais alumineux applicable également aux matières siliceuses.

255.489. — 16 avril 1896. — **Bourquin, Besson et Fouret.** — Production du chlorhydrate d'ammoniaque et des sulfates alcalins ou autres sulfates par la décomposition des chlorures au moyen du sulfate d'ammoniaque.

(Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.)

Réunion de la Chambre syndicale des Chimistes et Essayeurs de France. — La prochaine réunion de la Chambre syndicale aura lieu le 12 octobre, à 8 h. 1/2 du soir, dans le local ordinaire de ses séances.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **ingénieur-chimiste**, au courant de plusieurs industries chimiques, demande une situation. Excellentes références.

S'adresser à M. Rocques, 11, avenue Laumière.

Un **chimiste-essayeur diplômé**, ayant exercé aux colonies, demande un emploi à l'étranger.

S'adresser à MM. Morin frères, essayeurs de la Banque de France, 18, rue de Montmorency.

Le Gérant : C. CRINON.

8270. — Paris. Impr. Ed. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Modifications apportées par le vieillissement à la composition des eaux-de-vie ;

Par M. X. ROCQUES.

1° *Modifications physiques.* — Lorsque les eaux-de-vie vieillissent en fût, c'est-à-dire dans les conditions qu'on a reconnues, dans la pratique, être les plus favorables pour qu'elles acquièrent toutes les qualités qui les font rechercher, il se produit une série de phénomènes dont les plus facilement constatables sont la diminution de volume et le changement du degré alcoolique. Cette diminution et ce changement sont principalement fonction de la capacité des fûts dans lesquels est placée l'eau-de-vie et de la température des chais de conservation. Dans les *tierçons* charentais, dont la capacité varie de 5 à 6 hectolitres, la diminution du volume du liquide peut atteindre 30 pour 100 en vingt-cinq ans. Dans des fûts de plus grande dimension, elle est moindre, et dans de petits fûts, elle est considérable, ainsi que le montrent les expériences rapportées plus loin. Le vieillissement est, jusqu'à un certain point, en proportion de la diminution du volume ; il est bien plus rapide en petits fûts que dans les foudres de vaste capacité.

La déperdition des eaux-de-vie se produit de deux manières : par une sorte de *filtration* à travers les parois du fût et par *évaporation*. La première action a surtout pour but d'éliminer de l'eau et le seconde de l'alcool. Suivant que l'une ou l'autre domine le degré du liquide contenu dans le fût s'élève ou s'abaisse. Les deux cas sont enregistrés dans les expériences qui suivent. Dans la pratique charentaise, on constate un abaissement du degré alcoolique, variable suivant les chais, et dont les chiffres suivants donnent une idée. Les échantillons ont été pris dans deux chais différents :

	Année de l'eau-de-vie.				
	1893	1892	1887	1883	1872
	Degrés.	Degrés.	Degrés.	Degrés.	Degrés.
1er chai	68	65	60	57	52
2e chai	65	63	61	60	59

Les deux expériences suivantes ont été faites sur des eaux-de-vie de vin préparées au laboratoire et dans de petits fûts de 25 litres de capacité :

Expérience A. — On place, le 29 novembre 1892, 9 litres 88 d'eau-de-vie de vin, marquant 60°85, dans un petit fût de 25 litres de capacité. Cette eau-de-vie a été préparée au laboratoire par double distillation, c'est-à-dire suivant la méthode charentaise. Le 26 octobre 1893, c'est-à-dire onze mois après, on vide le fût,

qui renferme 8 litres 10 de liquide marquant 62°6. Il y a donc eu une augmentation très sensible du degré alcoolique. L'examen des chiffres suivants montre que la perte en eau est proportionnellement plus importante que la perte en alcool (ce qui est évident, puisque le degré alcoolique s'est élevé); mais que, néanmoins, il y a eu une plus grande perte d'alcool que d'eau :

	Volume total.	Degrés.	Soit : alcool absolu.	Eau.
	Litres.		Litres.	Litres.
Le 29 novembre 1892.	9.88	60.85	6.012	3.868
Le 26 octobre 1893...	8.10	62. 6	5.071	3.029
Perte..........	1.78		0.941	0.839
	18 pour 100		15.6 0/0	21.7 0/0

Expérience B. — On place, le 23 mai 1895, dans un petit fût neuf de 25 litres de capacité (dans lequel on a mis, pendant huit jours, de l'eau-de-vie de Montpellier réduite à 40°, puis qu'on a fait bien égoutter), 21 litres 89 d'eau-de-vie de vin, préparée au laboratoire et marquant 59°6. Le 23 septembre 1896, c'est-à-dire dix-huit mois après, on trouve, dans le fût, 17 litres 41 d'eau-de-vie marquant 56°6.

	23 mars 1895.	23 septembre 1896.
	Kilos.	Kilos.
Poids d'alcool........	19.16	16.07
Poids du fût égoutté..	6.72	7.02
Poids total.......	28.88	23.09

	Volume total.	Degrés.	Soit : alcool absolu.	Eau.
	Litres.		Litres.	Litres.
Le 23 mars 1895.....	21.89	59.6	13.05	8.84
Le 23 septembre 1896.	17.41	56.6	9.85	7.56
Perte..........	4.48		3.20	1.28
	20.5 pour 100		24.5 0/0	14.5 0/0

Comme on le voit, la diminution de volume peut être considérable et le départ de l'eau proportionnellement supérieur ou inférieur à celui de l'alcool.

2° *Modifications chimiques.* — Un des phénomènes produits par le vieillissement des eaux-de-vie en fûts est immédiatement apparent ; c'est leur coloration, ainsi que l'augmentation de la quantité des matières solides qu'elles renferment, le tannin, notamment.

Mais les actions les plus intéressantes, celles qui contribuent le plus efficacement au dévelopement des bouquets sont les modifications chimiques. Nous avons fait remarquer (1) que les

(1) *Revue générale des sciences*, 1896, p. 293.

phénomènes d'*oxydation* paraissaient être ceux qui jouent le rôle le plus important dans le vieillissement des eaux-de-vie. On sait que le vieillissement ne se produit pas quand les eaux-de-vie sont conservées à l'abri de l'air, dans des bouteilles, par exemple. On constate toujours que les eaux-de-vie âgées sont plus acides que les eaux-de-vie jeunes. Ce surcroît d'acidité est dû, pour une faible part, aux substances acides que l'eau-de-vie a extraites du bois; il est dû surtout à la formation d'acide acétique.

M. Ordonneau avait déjà observé ce fait; il avait indiqué qu'il se formait, par vieillissement, environ 1 gr. d'acide acétique par hectolitre, et que la proportion d'acidité pouvait, dans une certaine mesure, donner des renseignements sur l'âge des eaux-de-vie.

Quant au phénomène de l'*éthérification*, auquel, en général, on attribue surtout le vieillissement des eaux-de-vie, il est peu sensible à l'analyse. En dosant les éthers dans des eaux-de-vie de différents âges, on n'observe pas que ceux-ci suivent une proportion croissante. Dans certains cas même, on trouve moins d'éthers dans des eaux-de-vie vieilles que dans les mêmes eaux-de-vie jeunes.

En dehors de l'oxydation et de l'éthérification, il faut remarquer que les produits étrangers à l'alcool éthylique ne subissent pas une diminution proportionnelle à celle du volume de l'eau-de-vie. Il en résulte, par le vieillissement, une certaine *concentration* de la totalité des substances volatiles autres que l'alcool éthylique.

En résumé, les phénomènes principaux qui déterminent le vieillissement sont l'*oxydation*, la *concentration*, la *dissolution* des principes solubles des bois, et, enfin, probablement une *éthérification* partielle.

Les tableaux suivants résument l'analyse des eaux-de-vie que nous avons fait vieillir nous-mêmes :

Expérience A.

		Eau-de-vie jeune.	Eau-de-vie de 1 an.
Degré alcoolique à 15°		60° 85	62° 6
Matières volatiles autres que l'alcool éthylique par litre d'eau-de-vie.	Acides (en acide acétique)	0.4781	0.7200
	Aldéhydes (en aldéhyde éthylique)	0.0923	0.1073
	Furfurol	0.0011	0.0016
	Éthers (en acétate d'éthyle)	0.9988	1.0340
	Alcools supérieurs (en alcool isobutylique)	0.8067	0.9524
	Total	2.3770	2.8153

Par hectolitre d'alcool à 100°.	Eau-de-vie jeune		Eau-de-vie de 1 an.	
Acides	78gr.57	93.73	115gr.01	132.15
Aldéhydes	15 16		17 14	
Furfurol	0 18	296.89	0 25	317.56
Éthers	164 14		165 17	
Alcools supérieurs	132 57		152 14	
Total	390gr.62		449gr.71	

Rapport $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$. 0.81 — 0.92

Variations des matières volatiles étrangères à l'alcool éthylique pour la totalité du liquide contenu dans le fût.

	Eau-de-vie jeune. 9 litres 88.		Eau-de-vie de 1 an. 8 litres 10.	
Acides	4gr.72	5.63	5gr.83	6.70
Aldéhydes	0 91		0 87	
Furfurol	0 01	17.85	0 01	16.09
Éthers	9 87		8 37	
Alcools supérieurs	7 97		7 71	
Total	23gr.48		22gr.79	

Expérience B.

	Eau-de-vie jeune.	Eau-de-vie de 1 an 1/2.
Degré alcoolique à 15°	59° 6	56° 6
Extrait sec, par litre	Traces	0gr88
Acides fixes (calculés en acide acétique), par litre	0.012	0.060

Matières volatiles autres que l'alcool éthylique par litre.		
Acides	0.1920	0.6000
Aldéhydes	0.2024	0.2010
Furfurol	0.0011	0.0030
Éthers	0.8014	0.8266
Alcools supérieurs	0.6072	0.6710
Total	1.8041	2.3016

Par hectolitre d'alcool à 100°.	Grammes.		Grammes.	
Acides	32.21	66.17	106.00	141.51
Aldéhydes	33.96		35.51	
Furfurol	0.18	236.51	0.54	265.13
Éthers	134.46		146.04	
Alcools supérieurs	101.88		118.55	
Total	302.69		406.64	

Rapport $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$. 0.75 0.81

Variations des matières volatiles autres que l'alcool éthylique pour la totalité du liquide contenu dans le fût.

	Eau-de-vie jeune 21 litres 89. — Grammes.		Eau-de-vie de 1 an 1/2 17 litres 41. — Grammes.	
Acides	4.20	8.63	10.44	13.93
Aldéhydes	4.43		3.49	
Furfurol	0.02	30.85	0.05	26.12
Éthers	17.54		14.39	
Alcools supérieurs	13.29		11.68	
Total	39.48		40.05	

On peut tirer de ces expériences les conclusions suivantes :

Conclusions.

1° Le *coefficient d'impuretés* (matières volatiles autres que l'alcool éthylique, calculées par hectolitre d'alcool à 100°) *augmente* notablement par le vieillissement;

2° La proportion des *produits d'oxydation* (acides et aldéhydes) *augmente* dans une *forte proportion* par le vieillissement;

3° La proportion des *alcools supérieurs et des éthers* augmente aussi, mais dans une proportion bien plus faible, et cette augmentation, qui est relative et non absolue, est due principalement à la concentration qui s'opère pendant le vieillissement;

4° Le rapport $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$ augmente par le vieillissement;

5° Les quantités totales des substances volatiles étrangères à l'alcool éthylique renfermées dans les volumes *correspondants* d'eaux-de-vie jeunes et âgées sont sensiblement égales; on observe un gain en produits d'oxydation (acides et aldéhydes) et une perte en éthers et alcools supérieurs, ce gain et cette perte se compensant mutuellement.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Purification de l'hydrogène. — M. J. B. SENDERENS (*Bull. Soc. chim.*, 5 septembre 1896, p. 991). — L'auteur étudie l'action de l'hydrogène sur les solutions de nitrate d'argent et indique de quelle manière il est parvenu à purifier l'hydrogène.

Après avoir examiné la valeur des procédés de Pellet, Houzeau et Beketoff, basés sur l'emploi de l'azotate d'argent, il adopte

pour ces premières expériences la méthode de Schobig et fait passer l'hydrogène dans deux flacons laveurs contenant, le premier, une solution concentrée de permanganate de potasse additionnée de SO^4H^2, et le second, la même liqueur fortement alcalinisée par la potasse caustique : le gaz passe ensuite dans un tube en U garni de coton pour retenir les particules liquides qui pouvaient être entrainées, puis dans un flacon contenant une solution moyennement concentrée d'azotate d'argent ; ce dernier a pour but de retenir les dernières traces d'impuretés échappées au permanganate et qui pouvaient agir sur les solutions de nitrate d'argent placées à la suite. En effet, les parois et le tube abducteur de ce flacon se couvrirent bientôt d'un dépôt noir, tandis que sur les six flacons placés à la suite, le dépôt avait une couleur d'un gris mat.

Au bout d'une heure, des taches noires apparurent successivement dans les six flacons et allèrent en augmentant, bien que le permanganate fût changé à trois reprises. M. Senderens attribue ces taches à des impuretés échappées non seulement au permanganate, mais encore à la série de flacons contenant les solutions de nitrate d'argent.

Il interposa alors entre le tube en U rempli de coton et le premier flacon à azotate d'argent, une colonne de cuivre chauffée au rouge.

Dans ces conditions, le précipité produit par l'hydrogène reste gris et les taches noires n'apparaissent plus.

L'auteur a contrôlé ces résultats en se servant d'hydrogène pur produit par électrolyse ; il a obtenu le même dépôt gris sans aucune tache noire.

C'est avec cet hydrogène ainsi purifié que l'auteur a étudié l'action de ce gaz sur les solutions de nitrate d'argent. Il résulte, de son étude, qu'à ébullition, les solutions de nitrate d'argent sont précipitées par l'hydrogène et la réduction est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée. A 80 degrés, la réduction se fait assez vite, la liqueur se trouble d'abord, puis elle s'éclaircit peu à peu en laissant déposer un précipité grisâtre d'argent. Dans la liqueur séparée du dépôt par filtration, la réduction continue à se produire, la liqueur devient acide, et la quantité d'argent précipité, ainsi que l'acidité de la liqueur, augmentent dans une certaine limite avec la durée de l'expérience.

L'hydrogène réduit également à froid les solutions de nitrate d'argent, et cette réduction est d'autant plus faible que les solutions d'azotates sont plus diluées.

D'après Russel (1), l'argent précipité réagirait sur AzO^3H libre pour donner de l'azotite d'argent ; cet azotite, légèrement soluble

(1) *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 264.

dans l'eau, devrait se retrouver dans les liqueurs; or, les réactifs spécifiques n'en décèlent aucune trace.

La réduction de l'azotate d'argent donne lieu à une très petite quantité d'ammoniaque indiquée d'une façon très nette par le réactif de Nessler. X. R.

Dosage volumétrique rapide du thiophène dans la benzine. — M. DENIGÈS (*Bull. Soc. Chim.*, 5 septembre 1896, p. 1064). — L'auteur parvient à doser rapidement le thiophène dans la benzine de la manière suivante : dans un flacon de 60 à 90 gr., mettre 2 cc. de benzine à essayer et 30 cc. d'alcool méthylique exempt d'acétone; ajouter rapidement 10 cc. de la solution mercurique suivante :

Oxyde mercurique (rouge)......	50 gr.
SO^4H^2 pur.....................	200 cc.
Eau distillée..................	1,000 cc.

Boucher le flacon, agiter et laisser reposer vingt minutes; filtrer pour séparer la combinaison $SO^4 < \begin{matrix} Hg - O \\ Hg - O \end{matrix} > Hg\,S\,C^4H^4$ qui se forme dans ces conditions.

Recueillir le liquide filtré à l'abri de toute évaporation, en prélever 21 cc. (soit 1 cc. de benzine) dans un matras de 1 litre et y ajouter 350 cc. d'eau, 15 cc. d'ammoniaque, 10 cc. de cyanure de potassium (équivalant à de l'azotate d'argent décinormal), 5 ou 6 gouttes d'iodure de potassium à 20 pour 100 et agiter.

Le trouble formé au début par la benzine disparaît bientôt. Dans la liqueur limpide, verser de l'azotate d'argent décinormal jusqu'à trouble permanent.

La formule suivante donne la proportion x de thiophène contenue dans un litre de benzine, n désignant le nombre de cc. de nitrate d'argent employé :

$$x = (n - 0\text{ cc. }3) \times 2\text{ gr. }80.$$

Ne prendre pour le dosage que 1 cc. de benzine, si celle-ci contient plus de 25 gr. de thiophène par litre. X. R.

Dosage de l'acétone dans les urines. — M. G. ARGENSON (*Bull. Soc. Chim.*, 5 septembre 1896, p. 1055). — Ce procédé de dosage est basé sur la réaction de Lieben et consiste à opérer de la manière suivante :

200 cc. d'urine sont soumis à la distillation ; on recueille 50 cc. auxquels on ajoute : 10 cc. d'une solution aqueuse de potasse à 23° Baumé, puis 5 cc. d'une liqueur d'iode obtenue en dissolvant

105 gr. d'iode dans un litre d'eau distillée contenant 180 gr. d'iodure de potassium.

Il se forme de l'iodoforme d'après la réaction suivante :

$CH^3COCH^3 + 3I^2 + 4KOH = CHI^3 + CH^3CO^2K + 3KI + H^2O$; on agite pour rassembler le précipité que l'on jette sur un filtre ; on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par le nitrate d'argent ; on détache la plus grande partie du précipité encore humide avec une spatule de platine et on l'introduit dans une fiole contenant 20 cc. de solution alcoolique de potasse concentrée exempte de sels haloïdes (1). Le filtre est placé dans un flacon à l'émeri avec un mélange d'éther et d'alcool, qui dissout le reste de l'iodoforme ; ce liquide est ensuite ajouté à la fiole contenant l'iodoforme et la potasse alcoolique. Après une ébullition de quelques minutes, la transformation est complète. Le liquide refroidi est neutralisé par l'acide acétique et étendu à 200 cc. On titre sur le volume total ou sur une portion connue, avec une solution de nitrate d'argent normale décime, en présence de chromate neutre de potassium. Le volume de solution d'argent employée étant connu, le tableau suivant permet d'en déduire le poids d'acétone par litre d'urine :

Volume de liqueur d'argent employée.	Acétone par litre d'urine.	Volume de liqueur d'argent employée.	Acétone par litre d'urine.
0 cc. 5 ...	0.033	20 centim. cubes...	1.118
1 centim. cube...	0.071	21 — ...	1.170
2 — ...	0.133	22 — ...	1.221
3 — ...	0.200	23 — ...	1.272
4 — ...	0.262	24 — ...	1.323
5 — ...	0.317	25 — ...	1.374
6 — ...	0.372	26 — ...	1.425
7 — ...	0.424	27 — ...	1.476
8 — ...	0.476	28 — ...	1.527
9 — ...	0.523	29 — ...	1.578
10 — ...	0.570	30 — ...	1.629
11 — ...	0.626	31 — ...	1.680
12 — ...	0.682	32 — ...	1.731
13 — ...	0.738	33 — ...	1.782
14 — ...	0.800	34 — ...	1.832
15 — ...	0.854	35 — ...	1.882
16 — ...	0.908	36 — ...	1.933
17 — ...	0.962	37 — ...	1.983
18 — ...	1.014	38 — ...	2.033
19 — ...	1.066		

X. R.

(1) On peut se servir d'une solution quelconque pourvu que l'on tienne compte du volume de liqueur d'argent qu'elle précipite.

Nouveau réactif de l'aloès. — M. APÉRY (*Bull. Soc. Chim.*, 5 septembre 1896, p. 979). — L'action de AzO^3H sur l'aloétine, bien que caractéristique, présente certaines difficultés, car bien des substances organiques donnent des réactions avec cet acide. M. Apéry emploie du perchlorure de fer; une goutte de ce corps dans une solution d'aloès donne une belle coloration d'un brun marron; cette réaction permet de déceler 1/3,000 d'aloès. Pour rechercher ce corps dans les pilules ou dans une mixture, on épuise par l'alcool, et, après évaporation de celui-ci, on reprend par l'eau ; on décolore par le noir animal, s'il y a lieu ; on filtre et la solution obtenue donne, par addition de perchlorure de fer dilué, une belle couleur marron. Bien que la sensibilité de la réaction ne soit pas considérable, elle est très suffisante, car ce corps ne s'emploie jamais à des quantités infinitésimales. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Recherche et dosage du fer dans le sulfate de cuivre. — M. ZANARDI (*Bollett. chim. farm.*, 1896, p. 513). — Pour rechercher le fer, on précipite à chaud le cuivre avec le sulfocyanure de potassium en excès; on filtre, et on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée ; s'il y a du fer, on obtient la coloration rouge caractéristique.

Dosage colorimétrique. — On prépare, d'abord, une solution titrée renfermant par cc. la quantité de fer contenue dans 1 centig. de $SO^4Fe + 7H^2O$, soit 0 gr. 00201. Pour cela, on pèse 0 gr. 201 de fer pur (pointes de Paris ou fil de clavecin), qu'on dissout à chaud dans AzO^4H étendu ; on chasse par la chaleur l'excès d'acide, et on reprend le résidu par l'eau distillée ou mieux par l'eau acidulée avec 5 pour 100 d'acide acétique (cette dernière solution se conserve limpide indéfiniment), de façon à obtenir 100 cc. D'autre part, on prélève 50 centigr. du sulfate du cuivre à essayer, qu'on a chauffé à l'ébullition avec 10 cc. d'une solution à 20 pour 100 de sulfocyanure de potassium ; il se forme, d'abord, un précipité vert foncé de sulfocyanure cuivrique, qui passe au noir et se transforme à chaud en sulfocyanure cuivreux blanc ; après refroidissement, on filtre sur un très petit filtre, et on lave avec un peu d'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne colore plus un sel ferrique ; le liquide filtré est reçu dans un tube à essai, additionné de 2 cc. d'eau oxygénée et chauffé légèrement, pour oxyder le sel ferreux ; on obtient ainsi une coloration rouge plus ou moins intense ; le liquide refroidi est introduit dans une éprouvette à pied graduée à 100 cc , et le volume complété

avec une quantité d'eau suffisante pour obtenir 30 cc. Cet essai porte le n° 1.

Dans une seconde éprouvette, semblable à la première, on verse 1 cc. de la solution ferrique titrée, quelques cc. de solution de sulfocyanure de potassium, et une quantité suffisante d'eau distillée pour obtenir 30 cc. Cet essai porte le n° 2.

On compare les colorations des deux éprouvettes, et, par addition d'eau distillée, on les ramène à une coloration identique. Une règle de trois permet de calculer la quantité de fer contenu dans l'essai n° 1. A. D.

Dosage du soufre dans les fers et les aciers. — M. G. BOUCHER (*Chemical News*, 14 août 1896, p. 76). — 5 gr. du fer ou de l'acier à analyser sont traités par une solution très concentrée de chlorure de cuivre ammoniacal et, lorsque le cuivre, précipité au début, s'est redissous, la solution est filtrée. Sur le filtre, il reste le sulfure de fer contenu dans l'échantillon, du graphite, de la silice et un peu de fer ; on lave avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de cuivre ; puis, le filtre et son contenu sont traités dans un petit bécherglass avec 30 cc. environ d'eau régale ; on fait bouillir quelques instants et on filtre ; le filtrat est neutralisé avec l'ammoniaque et rendu faiblement acide avec quelques gouttes d'H Cl ; on précipite SO^4H^2 formé avec une solution de chlorure de baryum ; le sulfate de baryte, après dépôt, est filtré, lavé, calciné et pesé.

Au lieu de dissoudre le sulfure de fer restant dans la liqueur cuivrique par l'eau régale, comme il est indiqué précédemment, on peut traiter le filtre et son contenu par de l'eau de brome additionnée de quelques gouttes d'H Cl ; la précipitation de SO^4H^2 s'opère ensuite comme plus haut.

Voici quelques analyses opérées par cette méthode :

	Méthode par l'eau régale — Soufre p. 100	Méthode au chlorure de cuivre ammoniacal — Soufre p. 100
1. Fer	0.035	0.041
2. —	0.012	0.021
3. —	0.022	0.024
4. —	0.023	0.023
5. —	0.020	0.021
6. —	0.185	0.192

Ce procédé est particulièrement exact pour le dosage de petites quantités de soufre, car l'absence d'une grande quantité de chlorure ferrique et d'H Cl concentré, dans lequel le sulfate de

baryte n'est pas tout à fait insoluble, rend le dosage de l'acide sulfurique absolument rigoureux.

Le pourcentage du soufre obtenu par ce procédé est plus haut que celui donné par l'eau régale pour les causes indiquées précédemment ; le sulfate de baryte obtenu est toujours parfaitement blanc, ce qui indique l'absence de fer. H. C.

Dosage du zinc dans les sels organiques. — M. G. RITTER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1896, p. 305). — Le procédé suivant donne des résultats satisfaisants : le sel de zinc est traité par AzO^3H concentré et évaporé à sec à basse température. Le résidu est calciné au rouge en élevant progressivement la température. Il faut opérer très prudemment, surtout avec le benzoate de zinc, car le résidu du traitement détone facilement. Un essai, dans lequel on a remplacé AzO^3H par SO^4H^2, a donné des résultats un peu trop élevés. C. F.

Dosage du soufre dans les pétroles. — M. AUFRECHT (*Pharm. Zeit.*, 1896, p. 469). — La teneur en soufre d'un pétrole n'est que rarement prise en considération, quoique la valeur commerciale du produit en dépende essentiellement.

Un bon pétrole ne doit pas contenir par 100 cc. plus de 10 à 15 milligr. de soufre, alors que, dans le commerce, on en trouve fréquemment qui en contiennent 25 à 30 milligr.

Pour opérer le dosage, on mélange 50 cc. de pétrole avec 0 gr. 5 de bicarbonate de soude, et on distille dans un petit ballon environ 45 cc. La distillation doit être conduite de façon qu'il passe 40 à 50 gouttes par minute. Le résidu est placé dans une capsule de porcelaine spacieuse et le ballon est lavé à l'éther que l'on réunit à la portion principale. Après évaporation spontanée de l'éther, le résidu est additionné de 0 gr. 5 de sodium métallique, et évaporé à la consistance d'extrait épais sur une très petite flamme, puis, finalement, calciné, en ajoutant peu à peu du nitrate d'ammoniaque, jusqu'à ce que les cendres soient entièrement blanches. On reprend ensuite par l'eau chaude acidulée par HCl, et dans la liqueur filtrée on dose SO^4H^2 à la manière ordinaire. C. F.

Dosage de l'aldéhyde en liqueur alcoolique. — M. E. RIETER (*Apoth. Zeit.*, 1896, p. 574). — On prépare une solution aqueuse d'acide sulfureux contenant environ 0 gr. 500 de SO^2 par litre. On en prend 5 cc. dans un ballon de 100 cc. pour une quantité de 25 milligr. d'aldéhyde environ, ou 10 cc. pour 25 à 50 milligr. d'aldéhyde. On ajoute 20 cc. de la liqueur

incolore à examiner ; on complète à 100 cc.; on bouche; on agite et on abandonne quatre heures. Après ce temps, on agite à nouveau, et on prélève 50 cc. dans un ballon contenant 25 cc. de lessive de potasse normale (environ). On dose alors aussi rapidement que possible l'acide sulfureux dans les 50 cc. restant au moyen d'une liqueur d'iode N/100 ou N/200 en présence de quelques cc. d'empois d'amidon et de 5 cc. de SO^4H^2 dilué au tiers.

Après dix minutes ou un quart d'heure, on dose également l'acide sulfureux dans le deuxième ballon, en employant les mêmes quantités d'empois et de SO^4H^2. La différence entre la quantité de solution d'iode employée dans les deux cas donne la quantité de SO^2 qui s'est combinée à l'aldéhyde (1 cc. de liqueur d'iode N/100 = 0 gr. 00032 SO^2). Une molécule de SO^2 se combinant à une molécule d'aldéhyde, il est facile de trouver par le calcul la quantité d'aldéhyde pour 100.

Lorsque la liqueur à analyser est colorée, on doit au préalable distiller pour séparer l'aldéhyde. C. F.

Dosage volumétrique de la glycérine. — M. GAUTTER (*Zeits. f. angew. Chemie,* 1896). — La glycérine, traitée par le bichromate de potasse et SO^4H^2 s'oxyde et dégage CO^2. En mesurant le volume de gaz dégagé, on peut calculer la teneur en glycérine. L'opération se fait à l'aide d'un appareil spécial :

On place dans le ballon à dégagement une solution de 3 gr. de bichromate, 5 ou 10 cc. de glycérine et dans la pipette à cet effet 10 cc. de SO^4H^2 étendu de son volume d'eau. La solution de glycérine ne doit pas contenir plus de 0 gr. 300 de glycérine dans 10 cc.

L'appareil étant disposé, on laisse couler goutte à goutte SO^4H^2 et l'on chauffe lentement le ballon jusqu'à ébullition pendant quinze minutes. L'acide carbonique dégagé est alors mesuré.

1 cc. CO^2 correspond à 1 milligr. 296 de glycérine. Le dosage demande environ une heure. C. F.

Recherche des matières colorantes artificielles du vin. — M. A. BELAR (*Zeits. f. analyt. Chemie,* 1896, p. 322). — Le procédé repose sur la solubilité des matières colorantes dérivées de la houille dans le nitro-benzol, dans lequel, au contraire, les colorants bleus ou rouges d'origine végétale et la matière colorante du vin sont absolument insolubles. La chlorophylle y est soluble.

Voici le mode opératoire :

On place dans un tube 5 cc. de vin et 5 cc. de nitro-benzol. On agite d'abord doucement, et, s'il y a de la fuchsine, le nitro-

benzol devient aussitôt rouge. S'il ne se produit aucune coloration, on agite fortement jusqu'à émulsion et l'on chauffe un peu. Après repos, on observe la coloration du nitro-benzol.

Le bleu de méthylène donne une coloration verte au nitro-benzol. La rosaniline, la purpurine, la safranine, paraissent avec la coloration qui leur est propre. L'éosine donne une coloration rouge-vin, sans fluorescence.

Le carmin d'indigo ne se dissout pas dans le nitro-benzol.

C. F.

Dosage des corps gras libres dans le savon (*Pharmaceutical Era*, 1896, p. 681). — 10 gr. de savon, séchés et finement pulvérisés, sont introduits dans une éprouvette graduée de 200 cc., avec 100 cc. de gazoline. Ce dissolvant doit être anhydre et volatil sans résidu.

On agite pendant quelques minutes ; on complète le volume de gazoline à 200 cc., et, après mélange, on filtre à travers un filtre double. 50 cc. du filtratum sont évaporés à 100 degrés dans une capsule de platine, et, du poids du résidu, on déduit la quantité de graisse libre existant dans le savon.

Il faut vérifier si le résidu est soluble dans la gazoline, parce que le dissolvant peut, s'il n'est pas absolument anhydre, entraîner des traces de savon.

A. D.

Dosage des sucres réducteurs (dextrose, maltose, lactose) par précipitation d'oxydule de cuivre. — M. G. DEFREN (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 749). — Les méthodes de dosage des sucres réducteurs peuvent être divisées en deux classes : les méthodes volumétriques, employées principalement dans le contrôle chimique des sucreries, et les méthodes gravimétriques, destinées aux travaux scientifiques. Dans ces dernières, comme dans les méthodes volumétriques, la dilution et le temps d'ébullition sont deux facteurs importants, affectant considérablement les résultats.

Les tables en usage actuellement, telles que celles d'Allihn, de Weiss, de Soxhlet, sont établies en fonction du cuivre métallique et ne permettent de doser, à l'aide d'un mode opératoire spécial, qu'un seul sucre, soit dextrose, soit maltose, soit lactose, à l'aide de liqueurs cuivriques différemment modifiées.

L'auteur a cherché à supprimer l'inconvénient résultant de l'emploi de ces diverses manières d'opérer, en construisant une table permettant de déterminer ces différents sucres, avec un même mode opératoire et une même liqueur, en fonction de l'oxyde cuivrique correspondant.

La méthode est celle qui fut proposée par O'Sullivan, en 1876, et qui est très pratiquée en Angleterre :

Mode opératoire.— A 15 cc. de la solution de sulfate de cuivre, préparée comme il est indiqué ci-dessous, on ajoute 15 cc. de la solution de tartrate alcalin, dans un vase conique de 250-300 cc. Le mélange est dilué avec 50 cc. d'eau distillée fraîchement bouillie et chauffé dans un bain-marie bouillant pendant cinq minutes. On ajoute ensuite 20 à 25 cc., exactement mesurés, d'une solution à environ 0.5 pour 100 du sucre à analyser dans la liqueur cuivrique chaude, et le tout est maintenu au bain-marie bouillant de 12 à 15 minutes. Le vase est alors enlevé du bain-marie, et le précipité d'oxyde cuivreux est filtré aussi rapidement que possible, soit à travers un filtre en papier, soit sur de l'amiante placée dans un tube Soxhlet ou dans un creuset de porcelaine de Gooch, et lavé à l'eau distillée bouillante jusqu'à non-alcalinité des eaux de lavage. Le précipité est ensuite calciné et pesé à l'état d'oxyde cuivrique, comme il est décrit plus loin.

Les quantités correspondantes de dextrose, de maltose et de lactose sont déterminées en se référant à la table ci-après. Toutes les opérations décrites précédemment doivent être suivies minutieusement. Le volume total de liqueur cuivrique et de la solution sucrée ajoutée sera de 100 à 105 cc.

La solution cuivrique employée est faite selon la formule de Soxhlet, avec une très légère modification ; 69 gr. 278 de sulfate de cuivre cristallisé pur, pulvérisé et séché entre du papier filtre, sont dissous dans l'eau distillée. Suivant Sutton, il est avantageux d'ajouter 1 cc. de SO^4H^2 concentré ; on complète à un litre avec l'eau distillée.

La solution de tartrate alcalin est faite en dissolvant 356 gr. de sel de Seignette dans l'eau distillée, ajoutant 100 gr. de soude caustique et complétant à un litre.

Les deux solutions sont conservées séparément.

Deux méthodes de filtration de l'oxydule de cuivre et de son traitement ultérieur sont ordinairement adoptées. Dans la première, on emploie un filtre en papier lavé; dans l'autre, le précipité est retenu par un lit d'amiante.

1° Le précipité est lavé sur le filtre, séché et calciné dans un creuset de porcelaine préalablement pesé, en ayant soin de brûler le filtre avec précaution, lentement et chauffant pendant quinze minutes au rouge.

Le principal inconvénient du filtre est qu'il laisse passer, parfois, de fines particules d'oxydule de cuivre pendant la filtration.

2° On emploie souvent l'amiante de choix pour cette filtration, et on lui fait subir la préparation suivante, afin d'empêcher toute variation de poids sous l'influence de la liqueur cuivrique chaude.

On la fait bouillir pendant un temps assez court avec AzO^3H (D = 1.05 à 1.10) ; on lave ensuite à l'eau chaude, et on fait de nouveau bouillir avec une solution de soude caustique à 25 pour 100. On lave finalement à l'eau chaude, jusqu'à non-alcalinité, et on conserve sous l'eau.

Pour l'emploi, on dispose un lit d'amiante préparée, d'environ 1 centimètre d'épaisseur, dans un creuset de Gooch en porcelaine, et on filtre l'oxydule en s'aidant d'un aspirateur.

Le creuset est alors placé sur un triangle en fil de platine, suspendu dans un cylindre en fer chauffé au rouge. L'asbeste est ainsi rapidement et entièrement séchée, sans faire éclater le creuset. Au bout de cinq minutes, le creuset est introduit, à l'aide de pinces, dans un creuset de platine chauffé au rouge et calciné environ quinze minutes. Il est ensuite placé rapidement dans un dessiccateur et pesé après refroidissement. On obtient l'oxyde cuivrique. Si l'on préfère, on peut employer un tube Soxhlet pour retenir l'oxydule de cuivre.

Les pouvoirs réducteurs du dextrose, du maltose et du lactose ont été ainsi déterminés :

Dextrose. — Le pouvoir réducteur du dextrose, ainsi que celui du maltose et du lactose, est la quantité d'oxyde de cuivre qui est réduite par 100 parties d'un quelconque de ces sucres.

L'auteur a déterminé successivement, sur le dextrose, le maltose et le lactose, ce pouvoir réducteur, en opérant comme il est indiqué précédemment, dans une série d'expériences.

Il en a déduit les formules suivantes, donnant la quantité de dextrose correspondant à un poids donné d'oxyde de cuivre :

$$D = (0.4400 + 0.000037\ W)\ W.$$

D est la quantité de dextrose, et W le poids d'oxyde de cuivre.

Maltose. — Les mêmes séries d'expériences ont été faites sur le maltose. La formule déduite est la suivante :

$$M = (0.7215 + 0.000061\ W)\ W.$$

Lactose. — De même pour le lactose, la formule obtenue a été la suivante :

$$L = (0.6270 + 0.000053\ W)\ W.$$

La table ci-dessous a été construite à l'aide des formules précédentes :

Oxyde de cuivre.	Dextrose.	Maltose.	Lactose.	Oxyde de cuivre.	Dextrose.	Maltose.	Lactose.
—	—	—	—	—	—	—	—
30...	13.2	21.7	18.8	85...	37.7	61.8	53.6
31...	13.7	22.4	19 5	90...	39.9	65.5	56.8
32...	14.1	23.1	20.1	95...	42.1	69.1	60.0
33...	14.6	23.9	20.7	100...	44.4	72.8	63.2
34...	15.0	24.6	21.4	110...	48.9	80.1	69.5
35...	15.4	25.3	22.0	120...	53.3	87.4	75.9
36...	15.9	26.1	22.6	130...	57.8	94.8	82.4
37...	16.3	26.8	23.3	140...	62.2	102.1	88.7
38. .	16.8	27.5	23.9	150...	66.8	109.5	95.2
39...	17.2	28.3	24.5	160...	71.3	116.9	101.7
40. .	17.6	29.0	25.2	170 ..	75.8	124.4	108.2
41...	18.1	29.7	25 8	180...	80.4	131.8	114.6
42...	18.5	30.5	26.4	190...	84.9	139.1	121.0
43...	19.0	31.2	27.1	200...	89.5	146.6	127.5
44...	19.4	31.9	27.7	210...	94.0	154.1	134.1
45...	19.9	32.7	28.3	220...	98.9	161.5	140.6
46...	20.3	33.4	29.0	230...	103.1	169.1	147.0
47...	20.7	34.1	29.6	240...	107.7	176.6	153.5
48...	21.2	34.8	30 2	250...	112.3	184.1	160.0
49...	21.6	35.5	30.8	260...	116.9	191.6	166.5
50...	22.1	36.2	31.5	270...	121.4	199.2	173.0
55...	24.2	39.9	34.6	280...	126.1	206.8	179.6
60...	26.4	43.5	37.8	290...	130.6	214.3	186.2
65...	28.7	47.2	40.9	300...	135.3	221.9	192.8
70...	30.9	50.8	44.1	310...	139.9	229.6	199.3
75...	33.1	54.5	47.3	320...	144.5	237.2	205.9
80...	35.4	58.1	50.5				

P. T.

Recherche de l'ergot dans la farine — M. le Dr Ed. SPAETH (*Pharm. Centralhalle*, 1896, p. 542). — L'auteur a essayé presque toutes les méthodes proposées jusqu'ici pour la recherche de l'ergot dans la farine, et il conclut en faveur de l'examen microscopique qui lui paraît le plus sûr. Outre la simplicité du procédé, un de ses avantages consiste en ce qu'on peut faire des préparations durables, servant de pièces à conviction.

La seule difficulté consiste à isoler les grains d'ergot. Le meilleur moyen à employer dans ce but est celui indiqué par L. Wittmack.

L'auteur se sert d'un tube de 20 cent. de long et de 2 cent. 5 de diamètre, dans lequel il place la farine et le chloroforme : après agitation, on soumet le tube à l'action de la force centrifuge. L'opération dure deux minutes. Les particules les plus légères,

telles que filaments, fragments d'ergot, etc., se déposent à l'état de sédiment sur la couche de farine. On les isole, et on les examine au microscope. En répétant un certain nombre de fois l'opération, on peut même recueillir assez de matière pour faire un essai chimique, d'après la méthode de Hoffmann (*Pharm. Zeit.*, XXIII, p. 726 et 742). C. F.

Réaction différentielle du lait bouilli et du lait non bouilli. — M. L. CAICANO (*Bollet. chim. farm.*, 1896, p. 486). — Dans une capsule de porcelaine on verse quelques centimètres cubes du lait à essayer; on ajoute quelques gouttes d'essence de térébenthine récente, et on chauffe légèrement (la chaleur du soleil suffit); l'addition d'une solution alcoolique de résine de gaïac donne alors une coloration bleue avec le lait non bouilli.

A. D.

Essai du miel (*Pharm. Zeit.*, 1896, p. 368). — Le miel est quelquefois additionné de dextrine et même de gélatine; on reconnaît ces falsifications en dissolvant le miel dans son poids d'eau et ajoutant 4 volumes d'alcool fort. Il se produit un précipité de gélatine ou de dextrine. Ce procédé est indiqué par le Codex des Pays-Bas. Boerrigter fait remarquer qu'il peut arriver que les miels les plus purs fournissent, dans ces conditions, un précipité dû à l'insolubilité des matières albuminoïdes dans l'alcool. Or, on sait que ces matières font partie constituante du miel. Néanmoins, on peut distinguer le précipité donné par la dextrine par ce fait qu'il adhère aux parois, tandis que l'albumine tombe au fond sous forme de flocons, et avec cette précaution, employer le procédé ci-dessus.

C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Le pétrole, par MM. Riche et Halphen. 1 vol. in-16 de 484 pages, avec figures. J.-B. Baillière, éditeur. *Prix*, cartonné, 5 *francs*. — Cet ouvrage traite du pétrole d'une manière complète et générale, tant au point de vue de sa production que de ses emplois. Il est divisé de la manière suivante : La première partie comprend la description des gisements et des méthodes d'extraction des produits bruts, puis l'étude des caractères et des propriétés physiques et chimiques de ces produits.

Dans la seconde partie, les auteurs traitent avec détail du raffinage et des différents procédés suivis en Amérique, en Russie, en France et en Autriche-Hongrie, pour la séparation et la purification des essences, huiles lampantes, huiles lourdes, paraffines et vaselines.

Enfin, dans une troisième partie, les auteurs passent en revue les applications les plus importantes du pétrole : l'éclairage et le chauffage, les moteurs à pétrole et leur application à la locomotion automobile, et, enfin, les huiles de graissage.

Au point de vue spécial de la chimie analytique, ce livre renferme des documents très complets sur l'essai des huiles brutes, où sont décrites les diverses méthodes employées en France et à l'étranger, et la méthode de MM. Riche et Halphen basée sur l'emploi de la solution chloroformo-alcoolique, qui permet de différencier les pétroles américains des pétroles russes. L'étude des propriétés physiques et chimiques est aussi fort complètement traitée, ainsi que l'analyse des huiles minérales lampantes et celle des huiles de graissage.

En résumé, dans cet ouvrage, la partie industrielle et la partie analytique sont traitées avec une grande compétence. Pour la première, les auteurs ont pu puiser de nombreux documents dans le Rapport officiel de l'un d'eux (Riche et Roume, Rapport sur la production, le commerce et l'industrie des huiles minérales aux États-Unis d'Amérique). Quant à la partie analytique, elle est très complètement traitée dans cet ouvrage.

X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès de chimie appliquée de Paris (*Suite*).

Section VIII. — Métallurgie, Mines, Explosifs.

Suivant le programme arrêté par le Comité d'organisation, la première séance a été consacrée à l'analyse des produits de la métallurgie du fer. M. Charpy a exposé sous quelles mesures sont comparables les méthodes en usage pour le dosage du soufre et du phosphore ; l'exacte estimation de ces métalloïdes dans les fers, aciers, fontes, est si importante qu'à la suite de cette communication la section VIII a émis le vœu suivant :

« Qu'une Commission française soit instituée pour choisir et désigner les méthodes types qui, en dehors des procédés industriels en usage dans les forges, seraient employées en cas de contestation pour prélever les prises d'essais et pour doser rigoureusement le soufre, le phosphore et les autres éléments des produits sidérurgiques. »

Sont proposés : MM. Carnot, Le Verrier et Charpy, pour se mettre en rapport avec la Commission internationale déjà existante pour la réalisation de ce vœu.

Ce travail de M. Charpy a été heureusement complété par M. Campredon, qui a exposé sa méthode de dosage du soufre et qui a montré expérimentalement combien son procédé est exact et commode.

Les séances suivantes ont donné lieu à des communications faites à un point de vue plus général sur les questions choisies parmi les plus intéressantes.

M. Le Verrier, dans une étude sur les impuretés des métaux, offre de nombreux sujets de recherches utiles.

L'absence de M. Osmond a été fort regrettée, mais son rapport a

donné une idée des beaux travaux de ce savant sur la structure microscopique des aciers.

De faibles différences dans la composition chimique et la structure des aciers influent non seulement sur leurs propriétés mécaniques, mais aussi sur leurs propriétés magnétiques ; les métallurgistes devront donc se préoccuper de ce fait quand, par exemple, ils couleront le bâti d'une dynamo ; tel est le sujet important développé par M. Korda. Comme conséquence à cette communication, il a été demandé qu'un mémoire, dû à la collaboration de MM. Le Chatelier, Charpy et Korda, réunisse les points de magnétisme qui peuvent intéresser la fabrication du fer.

La dernière séance a été consacrée à l'étude des méthodes et des appareils que la chimie met à la disposition de l'industrie pour la conduite rationnelle du chauffage des foyers.

Le problème si important et si complexe de la désincrustation des chaudières a été traité par M. Rossel, de Berne, et M. Doremus, de New-York.

L'emploi du carbure de calcium, pour la désulfuration de l'acier, a fait l'objet d'un mémoire de M. Wertermann, de Moscou.

Citons enfin la belle communication de M. Chesneau, sur l'analyse de l'air des mines et sur cette lampe à qui tant d'hommes devront désormais d'échapper à une mort affreuse. C'est devant l'assemblée générale du Congrès que M. Chesneau aurait dû parler, pour lui enseigner comment on comprend la chimie à la Commission française du grisou et comment on sait la rendre bienfaisante. (*A suivre.*)

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 16 avril 1896 au 21 mai 1896 (1).

255.576. — 15 avril 1896. — **Société Kestner et Cie.** — Procédé de préparation des aldéhydes aromatiques.

255.698. — 20 avril 1896. — **Société Lepetit, Dollfus et Gansser.** — Procédé de transformation des extraits pour teinture et tannerie en nouveaux produits de plus grande valeur industrielle, par l'action des bisulfites, des sulfites ou des hydrosulfites de soude, potasse, etc.

255.711. — 21 avril 1896. — **Gin et Leleux.** — Procédé industriel de fabrication d'un nouveau corps très dur, dénommé *Seléchromite.*

255.825. — 24 avril 1896. — **Blackmore.** — Nouveau procédé pour transformer des oxydes en sulfures.

255.903. — 28 avril 1896. — **Ganelin.** — Perfectionnement dans la production d'un succédané de la céruse et d'autres sels oxygénés du plomb, obtenus du sulfate de plomb et du chlorure de plomb.

255.957. — 29 avril 1896. — **Société The Clayton Aniline Company Limited.** — Nouveau procédé de séparation des composés qui se trouvent dans le nitrotoluol commercial.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

256.151. — 6 mai 1896. — **Stevens.** — Production de chlorates extraits des cendres de varech.

256.176. — 7 mai 1896. — **Noad.** — Nouveau procédé et appareil pour fabriquer de l'oxyde de plomb à l'aide du plomb métallique.

256.191. — 12 mai 1896. — **Société chimique des Usines du Rhône (anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier).** — Procédé de préparation des sulfochlorures du toluène.

256.338. — 13 mai 1896. — **Péniakoff.** — Procédé de fabrication des alcalis caustiques à l'aide des aluminates alcalins.

256.415. — 18 mai 1896. — **Société C. F. Böhringer et John.** — Procédé de fabrication de l'aldéhyde cinnamique.

256.434. — 18 mai 1896. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Nouveau procédé d'alkylisation de (1) phényl, (2 et 3) diméthyl, (4) amido, (5) pyrazolone.

256.475. — 19 mai 1896. — **Thomson.** — Procédé et appareil pour la fabrication du gaz acide carbonique.

256.480. — 19 mai 1896. — **Société chimique des Usines du Rhône (anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier).** — Préparation d'une formaldéhyde chlorurée.

256.512. — 21 mai 1896. — **Société dite: Verein Chemischer fabriken in Mannheim.** — Fabrication de la soude à l'ammoniaque compacte.

Médaille d'or attribuée aux « Annales de chimie analytique » à l'Exposition internationale pharmaceutique de Prague. — Nous recevons la lettre suivante, que nous nous empressons de publier :

« Prague, le 5 octobre 1896.

« Monsieur,

« J'ai l'honneur de vous faire part que le jury de notre Exposition « pharmaceutique a décerné aux journaux exposés par vous : *Répertoire de pharmacie* et *Annales de chimie analytique* le diplôme de « médaille d'or.

« En vous félicitant très sincèrement de cette récompense, je vous « prie, etc.

« Pour le Comité exécutif de la 2e Exposition internationale « pharmaceutique de Prague 1896,

« SCHREIBER. »

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **ingénieur-chimiste**, au courant de plusieurs industries chimiques, demande une situation. Excellentes références.
S'adresser à M. Rocques, 11, avenue Laumière.

Un **chimiste-essayeur diplômé**, ayant exercé aux colonies, demande un emploi à l'étranger.
S'adresser à MM. Morin frères, essayeurs de la Banque de France, 18, rue de Montmorency.

Le Gérant : C. CRINON.

8323. — Paris. Impr. Ed. DURUY, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur les phosphates naturels et industriels;

Par M. Henri LASNE.

Dosage de l'alumine dans les phosphates. — Le résumé, paru dans ce journal, de deux articles de M. Thomas Gladding (1) relatifs au dosage de l'alumine dans les phosphates, me conduit à modifier l'ordre que je m'étais fixé dans cette série d'articles (2) momentanément interrompue, et à traiter immédiatement cette question sur laquelle j'ai beaucoup travaillé; mes recherches sont, d'ailleurs, visées dans les articles de M. Gladding.

J'exposerai d'abord, sans commentaires, la méthode à laquelle je me suis arrêté et telle que je la pratique couramment : la discussion viendra ensuite.

Description de la méthode à la soude. — Dissoudre 5 gr. de phosphate dans l'acide chlorhydrique; évaporer dans une capsule plate en porcelaine, ou mieux en platine; mouiller et évaporer à nouveau, en évitant de surchauffer, mais de manière à insolubiliser complètement la silice; reprendre par 60 cc. d'acide chlorhydrique au dixième, et laisser digérer vers 100 degrés pendant une heure environ; la dissolution achevée, passer le tout dans une fiole jaugée de 500 cc., et compléter le volume, après refroidissement, avec l'eau distillée. Filtrer dans des vases secs, en couvrant l'entonnoir, et prélever sur la solution les volumes nécessaires aux différents dosages : 125 cc. (soit 1 gr. 25) pour l'alumine dans les conditions habituelles de teneur des phosphates naturels.

D'autre part, peser, dans une capsule de nickel, 5 gr. de soude caustique exempte de silice et d'alumine (obtenue, par exemple, de la précipitation du sulfate par l'eau de baryte); dissoudre dans 10 cc. d'eau distillée et ajouter 1 gr. de phosphate de soude (quantité qui doit être portée à 2 gr. dans le cas de phosphates très riches en carbonate de chaux).

Verser la solution du phosphate à analyser dans cette capsule, en agitant constamment (s'assurer que le mélange est fortement alcalin), puis maintenir une heure vers 100 degrés, en agitant de temps en temps avec une spatule en nickel.

Laisser partiellement refroidir, puis verser dans une fiole de 250 cc., qu'on remplit presque complètement. Agiter tout en

(1) *Annales de chimie analytique*, 1er octobre 1896, p. 371, d'après *The Journal of american chemical Society*, août 1896.

(2) *Annales de chimie analytique*, 1896, pages 45, 85 et 205.

achevant le refroidissement. Compléter le volume jusqu'au trait; enfin, pour tenir compte du volume du précipité, ajouter 0 cc. 4 d'eau distillée.

Après agitation, filtrer dans des vases secs, et prélever 200 cc. correspondant à 1 gr. de phosphate; cette solution contient toute l'alumine, mais est exempte de toute autre base (sauf les alcalis). Les 200 cc. étant placés dans un vase conique, y ajouter 30 cc. de chlorhydrate d'ammoniaque à 125 gr. par litre, puis de l'acide chlorhydrique, jusqu'à redissolution du précipité qui se forme d'abord; enfin, de l'ammoniaque étendue, avec précaution, jusqu'à précipité persistant. Chauffer, et compléter l'addition d'ammoniaque; la liqueur, voisine de l'ébullition, ne doit exhaler qu'une faible odeur ammoniacale. Faire bouillir cinq minutes, puis, après avoir laissé déposer un instant, décanter le liquide clair sur un filtre où l'on laisse égoutter le précipité. Laver le vase et le filtre une seule fois, en s'appliquant à nettoyer le col du vase conique. Le filtre, égoutté à nouveau, est placé sur ce vase et rempli, deux ou trois fois d'acide chlorhydrique au dixième. La dissolution est facile et rapide. Laver cinq à six fois à l'eau.

A la solution ainsi obtenue, ajouter 3 cc. 5 d'une solution de phosphate d'ammoniaque pur à 100 gr. par litre, puis de l'ammoniaque, jusqu'à précipité persistant; enfin, de l'acide chlorhydrique étendu, goutte à goutte, jusqu'à dissolution exacte. Étendre alors le volume jusqu'à 250 cc. (marqués d'avance sur le vase conique) et verser 10 cc. d'une solution d'hyposulfite d'ammoniaque à 150 gr. par litre. Surmonter le vase d'un tube à reflux, ou plus simplement, d'un entonnoir, pour éviter les entraînements mécaniques, et faire bouillir en maintenant, au besoin, le volume par des additions d'eau. Continuer l'ébullition une demi-heure au moins; au bout de ce temps, pour plus de sûreté, ajouter 5 gouttes d'acétate de soude en solution saturée et faire bouillir encore cinq minutes.

Filtrer et laver à fond, ce qui est très rapide, le précipité étant grenu et non gélatineux, comme le phosphate d'alumine obtenu dans d'autres conditions.

Calciner progressivement, après dessiccation, au Bunsen ou au moufle, en terminant par une calcination de 10 minutes au chalumeau.

Le précipité obtenu dans ces conditions est du phosphate neutre d'alumine; son poids, multiplié par 0.418, donne le poids de l'alumine. Il y a cependant une légère perte par solubilité que de nombreuses expériences synthétiques m'ont permis de fixer avec exactitude. Pour la corriger, ajouter au poids d'alumine déterminé ci-dessus 0 gr. 0008 (8 dixièmes de milligramme).

Cette méthode, que j'ai travaillée pendant plusieurs années avant mes premières publications, est d'une exactitude absolument rigoureuse, ainsi que l'ont démontré de nombreuses expériences synthétiques. De plus, c'est, à mon avis, la méthode la plus rapide, même si on la compare à des méthodes très peu exactes. Les dosages commencés le matin peuvent être achevés dans la journée. Le seul lavage à fond qu'il y ait à effectuer est celui d'un précipité grenu et est aussi rapide que celui du phosphate ammoniaco-magnésien.

Le principe de cette méthode a été exposé dans les comptes rendus de l'Académie des sciences (juin 1895). Quelques mois après, j'exposais à la Société chimique de Paris le détail de toutes les expériences faites à l'appui.

Il est nécessaire de rappeler ces dates, pour montrer que ma première publication était déjà faite quand M. Gladding a commencé à faire des essais sur la méthode qu'il vient de publier (août 1896).

A la phrase de M. Gladding : « M. Lasne emploie la soude caustique au lieu de potasse, et l'hyposulfite d'ammoniaque au lieu d'acétate d'ammoniaque, » il me paraît juste de substituer la suivante : « M. Gladding emploie la potasse au lieu de la soude et l'acétate au lieu de l'hyposulfite. » Il y a là une petite distinction qui n'est pas sans intérêt, pour ne pas laisser s'établir de confusion dans l'esprit des chimistes sur la question d'antériorité. Je n'insisterai pas davantage, désireux de passer de suite à l'examen comparatif des deux méthodes au point de vue purement chimique. *(A suivre.)*

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Méthode générale de dosage du mercure sous une forme quelconque. — M. G. DENIGÈS. (*Bulletin de la Soc. de pharmacie de Bordeaux*, mai 1896, p. 136). — Cette méthode est basée sur les réactions suivantes :

Lorsqu'on met un sel mercurique en présence d'un excès de cyanure de potassium, il se produit du cyanure mercurique, qui tend à se combiner à l'excès de cyanure, pour former du cyanure mercurico-potassique :

$$4\,CyK + HgR'' = R''K^2 + HgCy^2,\ 2\,CyK.$$

Si l'on ajoute au mélange de l'ammoniaque, de l'iodure de potassium et de l'azotate d'argent décinormal, on aura :

$$HgCy^2, 2\,CyK + AzO^3Ag = HgCy^2 + AgCy, CyK + AzO^3K,$$

et, dès que cette double décomposition sera complète, un trouble blanc d'iodure d'argent apparaîtra. Chaque molécule d'azotate

d'argent exigera 2 molécules de cyanure de potassium, soit combiné au cyanure de mercure, soit libre, et, d'après la proportion employée, on en déduira la quantité de cyanogène combiné au mercure, et, par suite le mercure lui-même.

La réaction générale peut donc s'écrire :

$$2\,n\,\mathrm{CyK} + m\,\mathrm{Hg}R'' + (n-m)\,\mathrm{AzO^3Ag},$$
$$= m\,\mathrm{HgCy^2} + m\,R''\mathrm{K^2} + (n-m)\,\mathrm{CyAg, CyK} + (n-m)\,\mathrm{AzO^3K}.$$

Donc, si l'on connaît n et $n - m$, la quantité m de mercure sera de $n-(n-m)$.

Les chiffres que l'auteur a obtenus dans ses expériences sont très voisins des nombres théoriques, et, pour les identifier, il suffit d'appliquer les formules suivantes :

a étant la proportion *trouvée* d'azotate d'argent équivalant au cyanure combiné au mercure, et x la quantité corrigée correspondante, on a :

Pour a compris entre 0 et 5.5,

$$x = a\,(0.96)$$

et pour a compris entre 5.5 et 9.5,

$$x = (a \times 1.04) - 0.45.$$

La dilution est sans effet appréciable sur ces résultats.

L'addition de 20 pour 100 d'alcool ou l'emploi de liqueurs renfermant 50 et même 100 fois plus d'acides ne donnent pas de différences; il suffit, dans le second cas, pour saturer l'excès d'acidité du milieu, de porter de 10 à 15 cc. la dose d'ammoniaque ajoutée.

Les avantages de cette méthode et la constance des résultats obtenus permettent de l'employer d'une façon générale pour le dosage du mercure ; même en présence de matières organiques, on peut l'utiliser : 1° pour l'analyse rigoureuse des substances mercurielles pures ou mélangées; 2° pour celle des médicaments à base de mercure et pour les solutions très diluées; 3° pour la détermination des tannins, des alcaloïdes et des albuminoïdes, en utilisant le procédé par reste, et, en général, pour toute substance pouvant contracter une combinaison définie avec le mercure.

Dosage d'une combinaison mercurielle quelconque.

La combinaison mercurielle essayée doit être amenée sous forme de sel au maximum ; on y arrive facilement par l'emploi de l'eau régale, acide chlorhydrique et chlorate de potasse. Contrairement à l'opinion de Personne, M. Denigès a montré que ces modes de chloruration n'entraînent pas de perte appréciable en mercure, à condition d'opérer en liqueur fortement acide et d'attaquer à chaud dans un tube (1).

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, 1896, p. 212.

En réalité, la double décomposition n'est jamais aussi complète que l'indique l'équation théorique, telle qu'elle est établie ci-dessus, page 407; une certaine quantité de cyanure double demeure indécomposée, et cette quantité paraît croître avec la masse totale de cyanure de potassium; mais, pour une dose déterminée de cyanure (10 cc., par exemple, d'une solution de cyanure équivalente à l'azotate d'argent N/10 ou de titre très voisin), cette quantité n'excède pas 0 cc. 2 de cyanure.

Mode opératoire. — Mettre 1 gr. de combinaison à essayer, pulvérisé, dans un tube de 12 à 13 cent. de haut et 18 à 20 mm. de diamètre, avec 2 cc. HCl concentré et 1 cc AzO^3H (ces doses seront doublées pour le cinabre); porter à ébullition jusqu'à dissolution complète, ajouter 10 cc. d'eau et introduire la liqueur et les eaux de lavage du tube dans un matras de 100 cc.; compléter le volume. Dans le cas du cyanure de mercure et du cinabre, il est nécessaire, pour obtenir la dissolution complète, de maintenir l'ébullition continue, en agitant, jusqu'à commencement de précipitation dans le liquide chauffé. Pour le sulfocyanate de mercure, il suffit de mettre la substance dans un matras de 100 cc. avec 2 cc. HCl et 2 cc. d'eau; on agite jusqu'à dissolution totale, puis on amène le volume à 100 cc.

Quel que soit le moyen employé pour obtenir la solution finale S, on met dans un vase de Bohême, cylindro-conique, 10 cc. de cyanure de potassium équivalant à l'azotate d'argent N/10, 5 ou 6 gouttes d'iodure de potassium au 1/5 et 20 cc. de liqueur S; on agite et on verse goutte à goutte l'azotate d'argent N/10 jusqu'à opalescence nette, persistante.

q étant la quantité d'azotate d'argent employée, $(10 - q) = a$ représente la proportion d'azotate d'argent N/10 correspondant au mercure contenu dans 20 cc. de liqueur S., soit 0 gr. 20 de substance essayée. On corrigera ce chiffre en utilisant les formules indiquées plus haut, c'est-à-dire en multipliant par 0.96, s'il est compris entre 0 et 5.5 ou par 1.04 et retranchant 0.45 du résultat, s'il est supérieur à 5.5. Le nouveau chiffre corrigé, x, multiplié par 0 gr. 020, donnera la quantité de mercure renfermée dans 0 gr. 20 de substance; la proportion centésimale sera donnée par l'expression

$$\frac{x \times 0.020 \times 100}{0.20} = 10\,x.$$

Dans le cas où l'on aurait peu de produit à sa disposition, il suffit de peser 0 gr. 20 de substance, que l'on attaque par un mélange de 10 gouttes HCl et 5 gouttes AzO^3H; terminer le dosage sur la totalité de l'essai.

Les iodures de mercure se titrent facilement par cette mé-

thode. Dans le cas d'iodure mercurique solide, en peser 0 gr. 40, que l'on met en contact avec 10 cc. de cyanure de potassium N/10; par agitation et trituration avec une baguette de verre, la dissolution est extrêmement rapide; ajouter 10 cc. d'ammoniaque, 100 cc. d'eau et, directement l'azotate d'argent N/10, jusqu'à opalescence, l'indicateur étant apporté par le corps analysé lui-même.

Pour l'iodure mercureux, le traiter par l'eau régale et ajouter de l'iodure de potasssium comme indicateur, au moment du titrage, l'eau régale déplaçant la majeure partie de l'iode primitivement combiné au mercure et disparaissant par ébullition du mélange acide. X. R.

Dosage de la potasse. — M. L. DE KONINCK (*Moniteur scientifique*, octobre 1896, p. 722. — L'auteur réclame la priorité d'un procédé de dosage de la potasse, publié par M. Fabre (1). Il ajoute une note rappelant la modification qu'il a apportée à son procédé en 1895, en remplaçant la réduction au magnésium par le traitement du chloroplatinate par le formiate calcique ; après réduction complète, la liqueur incolore tenant le platine en suspension est neutralisée par le carbonate calcique pur précipité ; le chlore est dosé volumétriquement après filtration. X. R.

Dosage du plomb dans les eaux. — M. L. DE KONINCK (*Moniteur scientifique*, octobre 1896, p. 721). — L'auteur réclame la priorité au sujet d'un procédé de dosage du plomb indiqué par MM. Antony et Benelli (2), et cite un passage de son traité de chimie analytique généralisant ce mode de dosage appliqué ici en particulier au dosage de petites quantités de plomb dans l'eau.

X. R.

Emploi du formol pour la conservation des substances alimentaires. — M. SANGLÉ-FERRIÈRE (*Mercure scientifique*, octobre 1896, p. 147). — L'auteur a cherché à déterminer la proportion de formol nécessaire à la conservation du lait et la durée de cette conservation. Les essais effectués dans ce but montrent que le formol retarde sensiblement la fermentation du lait, mais cette propriété n'est que momentanée ; elle diminue graduellement, suivant le degré de polymérisation du formol et disparaît totalement avec le produit lui-même ; dès lors, le lait se caille et l'examen microscopique y décèle la présence des ferments lactiques. Cet antiseptique se comporte donc à peu près comme l'acide salicylique. Il ne peut être employé pour la

(1) *Annales de chimie analytique*, 1er juillet 1896, p. 251.
(2) *Annales de chimie analytique*, 1er juin, 1896, p. 219.

conservation du vin dont il précipite la matière colorante; il n'en est pas de même des bières et des cidres dans lesquels il est bon de le rechercher.

Pour rechercher le formol, l'auteur se sert du réactif général des aldéhydes : le bisulfite de rosaniline, employé à raison de 4 cc. par 10 cc. de liquide provenant de la distillation de la substance à examiner, le distillatum étant ramené au volume primitif de manière à avoir des résultats comparables. Ce réactif accuse 1/10,000e de formol pur et permet de déceler 0 cc. 25 d'une solution d'aldéhyde formique à 40 pour 100 introduite dans un litre de lait (1). X. R.

Nouveau viscosimètre pour l'examen des gommes. — M. LUNGE (*Mercure scientifique*, octobre 1896, p. 150, d'après *Bull. Soc. industrielle de Mulhouse*). — Les viscosimètres ordinaires sont basés sur le temps nécessaire à un liquide pour passer par une petite ouverture ; le nouvel instrument repose sur le temps que met un corps à s'enfoncer dans un liquide; on évite ainsi les erreurs relatives à de minimes différences dans la grandeur et la forme d'une petite ouverture. Ce viscosimètre est une sorte d'aéromètre, dont la forme simple égalise le temps de chute et permet un bon nettoyage. Il est composé d'un tube de verre de 20 mm. de diamètre sur 100 de hauteur, terminé par une partie sphérique et surmonté d'un tube plus mince, de 8 mm. de diamètre sur 125 de longueur. Le petit tube porte une graduation correspondant aux densités comprises entre 1.400 et 1.050 ; le poids total de l'instrument est d'environ 39 gr.

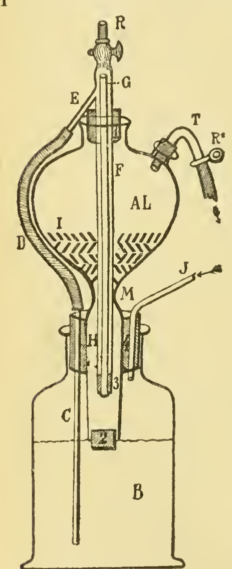
La dissolution de gomme à essayer étant placée dans un verre cylindrique et ramenée à 15 degrés, on y laisse glisser le viscosimètre, jusqu'à ce que l'immersion atteigne le chiffre 1,200; on le retire et on le laisse égoutter trois minutes. On procède alors au premier essai, l'instrument étant maintenu au-dessus de la dissolution par une pince fixée sur un support, de manière que son extrémité inférieure touche exactement la surface du liquide; on note l'heure exacte sur une montre à secondes au moment d'abandonner l'instrument à lui-même; on le laisse s'enfoncer graduellement et, lorsque l'immersion atteint 1,200, on note de nouveau l'heure. On recommence cet essai plusieurs fois et on prend la moyenne des résultats ; on peut, avec le même instrument, déterminer la densité de la dissolution. Cet appareil, d'un maniement simple et d'une construction facile, rendra de réels services pour l'examen de la qualité des gommes arabiques et des gommes adragantes. X. R.

(1) Nos lecteurs remarqueront que le procédé indiqué par M. Sanglé-Ferrière a été proposé antérieurement par M. Denigès (voir *Annales de chimie analytique*, août 1896, p. 316.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Appareil à dégagement d'hydrogène sulfuré. — M. DUYK (*Annales de pharmacie de Louvain,* août 1896, p. 329). — Cet appareil présente les avantages suivants : 1° la production du gaz est régulière ; 2° il se vide complètement et instantanément ; après l'emploi, la pression dans l'intérieur de l'appareil est presque nulle, un système spécial de décharge permettant le refoulement complet de l'eau acidulée, qui ne peut pas baigner le sulfure de fer ; 3° après l'emploi, l'appareil ne dégage aucune odeur appréciable ; 4° il ne s'encrasse pas et peut être facilement démonté ; il est peu fragile et peu coûteux.

Il se compose : 1° d'une allonge AL, étranglée en M, pour retenir les fragments de sulfure de fer I ; dans cette allonge se trouve un tube F, qui est muni, à sa partie supérieure, d'un système de décharge E, pouvant faire l'office de siphon ; l'allonge AL est supportée par un flacon B, contenant l'eau acidulée au quinzième ; son orifice supérieur est fermé par un bouchon 1, que traverse le tube F ; son orifice inférieur est fermé par un bouchon 2, qu'on peut enlever pour le nettoyer. D est un tube de caoutchouc reliant E et C. G est un tube de verre, ouvert aux deux bouts et maintenu dans le tube F, au moyen du bouchon 3. R est un robinet en gutta-percha, relié au tube F à l'aide d'un bout de tube en caoutchouc.



L'appareil fonctionne de la manière suivante : Après avoir fermé le robinet R et ouvert la pince R′, on souffle par le tube J, soit avec la bouche, soit avec une poire en caoutchouc ; la pression exercée sur le liquide acidulé en B le refoule par tout le système C, D, E, F. Ce liquide descend dans la partie inférieure de l'allonge et monte en H pour aller baigner le sulfure de fer ; on ouvre alors le robinet R, et le gaz s'échappe par le tube T.

Lorsqu'on veut arrêter la production de gaz, on ferme la pince R′ ; le gaz refoule le liquide acidulé dans le flacon B par E, D et C, et, si l'on a eu soin de fermer le robinet R, le siphonage entraîne tout le liquide, dont il ne reste plus qu'une faible quantité au fond de H. On ouvre R et on entr'ouvre R′, pour ramener la pression atmosphérique dans l'appareil. X. R.

Recherche toxicologique de l'acide chlorhydrique. — M. G. GUALTIERS (*Bollet. chim. farm.*, 1896, p. 417). — Les divers procédés de recherche toxicologique de l'acide chlorhydrique ne donnent pas de bons résultats. Après une critique, avec expériences à l'appui, des différentes méthodes employées (distillation, chlorate de potasse et or métallique, carbonate de baryte, titrage par différence), l'auteur propose la suivante : les matières à examiner sont étendues d'eau et chauffées légèrement, puis additionnées de carbonate de lithium pur en poudre fine, jusqu'à réaction franchement alcaline; on filtre; on lave le résidu sur filtre à l'eau distillée chaude; le liquide filtré est évaporé à siccité, et le résidu est repris par un mélange de 3 parties d'éther anhydre avec 1 partie d'alcool absolu; la solution éthéro-alcoolique est distillée, et le résidu dissous dans une petite quantité d'eau distillée ; si les matières renfermaient de l'acide chlorhydrique, la solution contient du chlorure de lithium, qu'on identifie par les réactifs ordinaires (azotate d'argent, phosphate de soude, flamme rouge pourpre).

Il faut tenir compte de ce que le suc gastrique renferme normalement de l'acide chlorhydrique et ne conclure à un empoisonnement que si la quantité d'acide chlorhydrique retrouvée est notable. On devra opérer comparativement avec un estomac provenant du cadavre d'une personne morte de mort naturelle.

A. D.

Analyse chimique des sables monazités. Dosage de la thorine. — M. CHARLES GLASER (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 782). — Depuis l'apparition de la lumière Auer-Welsbach, l'importance commerciale des *Sables monazités* s'est accrue rapidement et, actuellement, les chimistes ont souvent à déterminer leur teneur en monazite, spécialement au point de vue de l'oxyde de thorium.

L'auteur a donc étudié les divers travaux publiés sur ce sujet et a déduit des réactions caractéristiques de chacune des terres rares la méthode analytique suivante.

Mode opératoire. — Il est essentiel que le minerai soit extrêmement bien pulvérisé et porphyrisé au mortier d'agate. La dissolution a lieu, soit par chauffage prolongé avec SO^4H^2 concentré, soit par fusion au bisulfate de potassium. Dans ce dernier cas, la masse refroidie est chauffée avec assez d'acide sulfurique pour pouvoir s'écouler du creuset après refroidissement. La première méthode est plus longue que la seconde, mais elle a l'avantage de ne pas introduire de sels de potasse. Seules, les parties inso-

lubles dans SO^4H^2 sont traitées par le bisulfate. Pour le dosage de la silice, le traitement par SO^4H^2 est préférable; dans ce cas, on évapore au bain de sable, pour rendre la silice insoluble, et on ajoute ensuite l'acide. Le mélange résultant est versé lentement dans de l'eau glacée, qui dissout la masse, excepté la silice et l'acide tantalique, avec des traces d'acide titanique, de thorine et de zircone.

Après filtration, le résidu est calciné et pesé.

On élimine la silice par des traitements répétés à l'acide fluorhydrique. Le résidu est humecté de SO^4H^2, afin de convertir les fluorures en sulfates qui, après calcination à haute température, sont pesés à l'état d'oxydes. La silice est ainsi déterminée par perte de poids.

Le résidu d'acide tantalique et des traces d'oxydes est traité par SO^4H^2 et l'acide fluorhydrique. L'acide tantalique reste insoluble et peut être filtré et pesé. La partie dissoute est ajoutée à la solution principale.

Cette dissolution est traitée par l'hydrogène sulfuré, d'abord à l'ébullition, ensuite à la température ordinaire. L'acide titanique est précipité avec les métaux du cinquième groupe. On laisse déposer et on filtre. On chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition. On neutralise la solution par l'ammoniaque. On ajoute ensuite au liquide bouillant un excès de solution bouillante d'oxalate d'ammoniaque (100 cc. de solution saturée à froid pour 2 gr. de sable monazité). Il doit y avoir un grand excès d'oxalate d'ammoniaque. On laisse refroidir pendant une nuit entière. La solution contiendra l'acide phosphorique, les oxydes de fer, de manganèse, d'aluminium, de glucinium, d'yttrium, de zirconium et de calcium.

Le précipité contient la thorine et les oxydes du groupe du cérium.

Si les corps en solution doivent être dosés, on ajoute de l'ammoniaque. Les métaux sont précipités à l'état de phosphates. On filtre et on lave. Le filtratum sert au dosage de l'alumine et de l'acide phosphorique.

On calcine le précipité et on le fond avec un mélange de carbonate de potasse et de soude. La masse fondue est épuisée par l'eau chaude, filtrée, et le résidu bien lavé avec de l'eau chaude. Le liquide filtré est ajouté à celui contenant l'acide phosphorique et l'alumine.

Les oxydes et les carbonates restant sont dissous dans SO^4H^2 et précipités par l'ammoniaque.

La chaux est dosée dans le liquide filtré.

Il est difficile de dissoudre les hydrates précipités sur le filtre. Il vaut mieux incinérer le filtre et dissoudre ensuite dans HCl

dilué. On neutralise la solution par l'ammoniaque; puis on la verse lentement, en agitant constamment, dans un mélange de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque préparé comme il suit : à une solution contenant une quantité de carbonate d'ammoniaque plus que suffisante pour neutraliser le peu d'acide libre et maintenir les oxydes en solution, on ajoute assez de sulfhydrate d'ammoniaque (ordinairement quelques cc.) pour précipiter les métaux du quatrième groupe. Ces derniers sont précipités, pendant que la zircone, l'yttria et la glucine restent en solution.

Le fer et le manganèse sont dosés par les méthodes ordinaires.

Les oxydes sont précipités de la solution carbonatée, par une ébullition d'une heure. On filtre et on redissout dans HCl. La solution peut aussi être traitée directement par l'acide. On fait bouillir; on refroidit et on traite par un excès de soude caustique. La zircone et l'yttria sont complètement précipitées, tandis que la glucine reste en solution. On précipite cette dernière, en faisant bouillir la liqueur pendant une heure.

Pour séparer la zircone de l'yttria, on dissout les hydrates dans HCl; on chauffe et on sature la solution avec du sulfate de soude. La zircone se sépare après refroidissement. L'yttria est précipitée en traitant la liqueur filtrée par l'ammoniaque.

Comme ces oxydes retiennent facilement des sels alcalins, il est mieux de les redissoudre, et de les reprécipiter par l'ammoniaque avant de les calciner et de les peser.

La séparation des oxalates de thorium et du groupe cérium se fait de la manière suivante : les oxalates sont transformés en oxydes par calcination, puis convertis en sulfates; la plus grande partie de l'acide libre est neutralisée par l'ammoniaque. On fait ensuite bouillir la solution, et on ajoute un excès de solution d'oxalate d'ammoniaque bouillante. Après un court repos (aussitôt que les oxalates du groupe de cérium se sont formés, mais avant que le liquide soit refroidi), on ajoute quelques centimètres cubes de solution d'acétate d'ammoniaque. Après refroidissement, les métaux du groupe entier du cérium sont précipités à l'état d'oxalates, tandis que la thorine reste en solution. Après repos prolongé (pendant une nuit), les oxalates insolubles sont filtrés. Dans le liquide filtré, la thorine est précipitée par l'ammoniaque en excès, filtrée, calcinée et pesée.

La séparation du cérium, du lanthane et du didyme se fait aisément par la méthode bien connue. On fait passer un courant de chlore à travers le liquide contenant les hydrates, qui ont été fraîchement précipités par un alcali fixe.

Une analyse de sable monazité, faite par la méthode précédente, a donné les résultats suivants :

Acide titanique	4.67
Silice	6.40
Anhydride phosphorique	18.38
Plomb	Traces
Alumine	1.62
Chaux	1.20
Oxyde de cérium (CeO)	32.93
Oxydes de didyme et de lanthane	7 93
Oxyde de thorium	1.43
Oxyde de fer	7.83
Oxydes de zirconium et d'yttrium	13.98
Oxyde de glucinium	1.25
Acide tantalique	0.66
Non dosé	1.72

L'acide titanique et la silice ont été dosés sur une portion séparée.

L'auteur suppose que la plus grande partie du *non dosé* doit être de l'acide tantalique.

Deux échantillons de sable monazité, préparés par un nouveau procédé et ne contenant ni rutile, ni grenats, ont donné les résultats suivants :

	Provenance :	
	Shelby (Caroline du Nord).	Bellewood (Caroline du Nord).
Silice	3.20	1.45
Acide titanique	0.61	1.40
Métaux du groupe cérium (à l'état CeO)	63.80	59.09
Anhydride phosphorique	28.16	26.05
Oxyde de thorium	2.32	1.19
Oxydes de zirconium, glucinium, yttrium	1.52	2.68
Acide tantalique	»	6.39
Manganèse	Traces	»
Oxydes de fer et de manganèse	»	0 65
Alumine	»	0.15

La couleur de ces sables était jaune miel.

Le tableau suivant a été construit par l'auteur, partiellement à l'aide des caractères déjà connus de chacune des terres, et partiellement à l'aide des résultats obtenus durant ses propres recherches.

P. T.

TABLE DES RÉACTIONS DES TERRES RARES

	KOH ou NaOH	K^2CO ou Na^2CO^3	K^2SO^4 ou Na^2SO^4	$Na^2S^2O^3$	$(AzH^4)^2CO^3$	AzH^4Cl	AzH^4OH	$(AzH^4)^2C^2O^4$	$(AzH^4)^2C^2H^3O^2$
Al^3O^3	Ppté sol. ds excès.	Ppté.	Alun.	Ppté p. ébul. en sol. presque neutre.	Ppté.	Ppté ds sol. de NaOH.	Ppté.	Pas de ppté.	Ppté sel basique par ébull. d'une sol. presque neutre.
GlO^2	Ppté sol. ds excès. Reppté. par ébull. ou par dilution.	Ppté sol. diffic. ds gr. excès et ds CO^2.	Pas de ppté. Pas de sel double formé. Diff. sol.	Pas de ppté.	Ppté facil. sol. ds excès. Reppté. à ébull. Sép. incert. de Al^2O^3.	Hydrate se dissout par ébull. prolongée. Dég. d'AzH^3.	Ppté insol. ds excès.	Pas de ppté. Sel double facil. sol.	?
ZrO^2	Ppté ins. ds excès.	Ppté légèrem. sol. ds excès. Ppté par AzH^4 aq.	Sel double sol. à chaud. Ppté de sel basique par refroidissem. Insol. ds HCl.	Ppté hydrate mél. de S.	Ppté sol. ds grand excès. Reppté à ébull.	Pas de ppté.	Ppté insol. ds excès.	Ppté sol. ds excès.	?
Terres du groupe l'Yttrium.	Ppté ins. ds excès.	Ppté sol. ds excès. Après qq. heures, un sel double insol. se sépare (Y).	En sol. conc. ppté sol. ds H^2O ou K^2SO^4 (pas d'Y). Sépar. du Th et du groupe du Ce.	?	Ppté fac. sol. ds excès. Ppté insol., sel double après quelq. heures (Y).	?	Ppté insol. ds excès.	Ppté rouge pulv. par ébull. de la sol. acide (Er).	?
ThO^2	Ppté ins. ds excès.	Ppté sol. ds excès. Se trouble à chaud, s'éclaircit à froid.	Sel double insol. ds sol. saturée K^2SO^4. Sel de Na, beaucoup plus sol.	Ppté partiel, même après longue ébul. sol. conc.	Comme AzH^4.	Pas de ppté.	Ppté insol. ds excès. ThO^2 se ppte avant le groupe cérium.	Ppté presque insol. ds acides. Sol. à chaud ds excès, reppté à froid, HCl ppté.	Pas de ppté. Empêche comp. la pptation par $(AzH^4)^2C^2O^4$. Partiel. ppté par HCl, complètem. par excès AzH^4OH.
CeO	Ppté ins. ds excès.	Ppté légèrem. sol ds excès.	Sel double insol. ds sol. de K^2SO^4.	Pas de ppté (?)	Comme AzH^4OH.	Pas de ppté.	Ppté insol. ds excès.	Ppté même en sol. légèrem. acide. Légèrem. sol. ds grand excès acide.	Oxalate insoluble.
Ce^2O^3	Excès donne ppté couleur chair.	Ppté presque insol. ds excès.		Pas de ppté.	Ppté sol. ds grand excès. Reppté à ébull.	Pas de ppté.	Comme KOH.	Comme CeO.	Oxalate insoluble.
La^2O^3	Ppté ins. ds excès.	Ppté presque insol. ds excès.	Sel double diffic. sol.	Pas de ppté.	Ppté blanc comp. insol. ds excès.	Pas de ppté.	Ppté.	Ppté en sol. neutre ou ammoniacale (?).	Oxalate insoluble.
Di^2O^3	Ppté ins. ds excès.	Ppté presque insol. ds excès.	Sel double diffic. sol	Pas de ppté.	Ppté rose comp. insol.	Pas de ppté.	Ppté.	Ppté presque insol. ds $C^2O^4H^2$ ou acides minér.	Oxalate insoluble.

Recherche de l'arsenic. — M. DINKLER (*Pharm. Zeit.*, 1896, p. 638). — La matière à essayer est finement pulvérisée et humectée avec H Cl. On la met en contact avec une lame de cuivre; on chauffe légèrement et avec précaution pendant deux minutes. Un échauffement trop fort aurait pour effet de carboniser la matière et de rendre le précipité d'arsenic déposé sur le cuivre impropre au traitement ultérieur. On laisse encore cinq minutes en contact avec la lame la liqueur jaune (en aucun cas colorée en brun), puis on retire la lame et on la lave à l'eau distillée. Dans le cas d'un précipité de couleur foncée, miroitant ou non, on découpe la lame en fragments; après l'avoir séchée avec précaution, on l'introduit dans un tube étroit et l'on chauffe: on observe dans les parties froides un sublimé d'acide arsénieux, dont la forme cristalline peut être caractérisée au microscope. C. F.

Dosage de la théobromine dans les préparations de cacao. — M A. EMINGER (*Apotheker Zeit.*, 1896, p. 716). — 1 partie de théobromine se dissout dans 736.5 parties d'eau à 18 degrés ; dans 136 à 100 degrés ; dans 5,399 d'alcool à 90e. à 18 degrés ; dans 440 à l'ébullition ; dans 818 d'alcool absolu bouillant ; dans 21,000 d'éther à 17 degrés ; dans 4,856 d'alcool méthylique à 18 degrés; dans 5,808 de chloroforme à 18 degrés, et dans 2,710 de chloroforme bouillant. Dans le tétrachlorure de carbone, la théobromine est complètement insoluble.

Des essais ont démontré que la théobromine ne peut être laissée en contact, sans altération, avec les terres alcalines fixes, ni avec les alcalis et l'oxyde de plomb hydraté.

L'auteur propose, pour la séparation de la théobromine et de la caféine, de mettre à profit leur façon différente de se comporter vis-à-vis de la chaleur : la caféine fond à 178 degrés et se sublime à 180 degrés, tandis que la théobromine se sublime sans fondre à 220 degrés.

L'insolubilité complète de la théobromine dans le tétrachlorure de carbone à 18 degrés peut servir, ainsi que le montre l'auteur, à sa séparation quantitative d'avec la caféine.

Voici un procédé de dosage pour les semences et les préparations de cacao :

10 gr. de matière pulvérisée sont traités par 150 gr. d'éther de pétrole dans un ballon bien bouché. On laisse en contact douze heures, en agitant fréquemment. La matière grasse extraite peut être négligée, car elle ne contient pas de caféine. La matière séparée est desséchée. On en prend 5 gr. pour le dosage de la théobromine. On les traite par 100 gr. de SO^4H^2 à 3 ou 4 pour 100. à l'ébullition, dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, jusqu'à formation du rouge cacao facilement reconnaissable, ce

qui demande environ une demi-heure. On transvase dans un bécher et on sature exactement par l'eau de baryte, puis on évapore dans une capsule, en présence de sable quartzeux. On extrait pendant cinq heures le résidu au Soxhlet avec du chloroforme; on distille celui-ci et on dessèche le résidu pendant une heure à 100 degrés. On le lave ensuite au tétrachlorure de carbone (avec 100 gr. au plus), en le laissant en contact pendant une heure et agitant fréquemment. La graisse et la caféine se dissolvent. La solution est distillée ou évaporée; le résidu est repris par l'eau bouillante et la solution aqueuse évaporée à nouveau dans une capsule tarée que l'on pèse ensuite. La théobromine restant dans le ballon est reprise par l'eau à l'ébullition, avec le filtre dont on s'est servi pour le tétrachlorure de carbone. On filtre; on lave; on évapore, et on pèse la théobromine.

L'auteur a trouvé dans diverses sortes de cacaos :

	Théobromine.	Caféine.
	—	—
Puerto Cabello	1.05 p. 100	0.16 p. 100
Maracaïbo	1.84	0.15
Cauca	2.03	0.36
Caracas	1.43	0.07
Ceylan	2 06	0.30
Java	2.34	0.05
Trinidad	1.98	0.09
Para	1.08	0.20
Granada.	1.90	» »
Surinam.	1.83	» »
Guayaquil ariba . . .	1.20	» »
— Marsala . .	0.88	» »
Kaméroun	1.83	0.12
Saint-Thomé.	2.09	» »
Bahia	2.04	0.16
Samana	1.82	» »
Cap Haïti	2.07	» »
Domingo	1.98	» »

C. F.

Emploi de l'aldéhyde ozonisé pour la recherche de traces d'iode en présence du chlore et du brome. — M. E. LUDWIG (*Pharm. Zeit.*, 1896, p. 485). — L'aldéhyde chargé d'ozone possède la propriété de déplacer l'iode de ses combinaisons. Quand il a été distillé dans un courant de CO^2, il est sans action; au contraire, si on le distille à l'air, quelques gouttes, versées dans une solution d'iodure de potassium amidonné, suffisent pour produire une coloration très apparente. Cette propriété curieuse est due à l'ozone que l'aldéhyde a absorbé. Elle peut être mise à profit pour la recherche de l'iode en liqueur neutre, exempte de sels de mercure et ne contenant pas une grande quantité de métaux lourds. Il ne faut pas non plus

que la solution contienne des corps réducteurs. Un des avantages de ce réactif est qu'il ne met pas la moindre trace de brome en liberté, même en présence d'un très grand excès de bromure. On peut ainsi reconnaître 1/50,000 d'iode en présence de brome et de chlore.

Le réactif se prépare par la simple action de l'air sur l'aldéhyde pendant la distillation. 2 à 5 gouttes de réactif suffisent pour un essai. L'iode mis en liberté peut être décelé par l'amidon ou par le sulfure de carbone, qui le dissout. C. F.

Dosage de l'urée dans l'urine. — M. E. RIEGLER (*Pharm. Centralhalle*, 1896, p. 637). — La méthode de l'auteur est basée sur la décomposition de l'urée en Az et CO^2 sous l'influence du réactif de Millon. On mesure le volume de gaz dégagé, et on en calcule l'urée. On voit que le principe est le même que dans la méthode ordinaire, qui utilise l'hypobromite de soude.

L'appareil consiste en un tube à essai fermé par un bouchon de caoutchouc, qui porte un tube à dégagement se rendant au volumètre et un entonnoir à robinet très petit et gradué en cc.

On place 1 cc. d'urine dans le tube à essai et 2 cc. de réactif de Millon dans le petit entonnoir. On fait la lecture ; on laisse couler le réactif ; on chauffe à l'ébullition, et on fait à nouveau la lecture. On déduit 2 cc. du volume pour le réactif ajouté, et l'on se reporte à un tableau où les calculs sont tout faits. Ex. :

	10°	15°	20°	25°
1 cc. de gaz...	1.316	1.286	1.256	1.225
10 —	13.156	12.859	12.562	12.254
20 —	26.312	25.718	25.124	24.508
30 —	39.468	38.577	37.686	36.762

Lorsque les urines sont très pauvres, on en prend 2 ou 4 cc.

Pour préparer le réactif de Millon, l'auteur dissout 10 cc. de mercure dans 130 cc. d'AzO^3H ($D = 1.4$) et étend la solution avec 140 cc. d'eau. C. F.

Nouveau réactif des alcaloïdes. — M. A. JAWOROWSKI (*Pharm. Zeits. f. Russland*, 1896, p. 326). — Ce réactif se compose d'une solution de vanadate de soude ou mieux de vanadate de cuivre acidifié par l'acide acétique. On obtient des précipités avec quelques alcaloïdes (berberine, aconitine, nicotine, etc.) en solutions très étendues ; d'autres donnent des précipités seulement en solutions peu étendues (morphine, atropine, narcotine, codéine, etc.). Un troisième groupe ne précipite qu'en solutions concentrées ou ne précipite pas du tout (caféine, conicine, pilocarpine, vératrine, etc.). C. F.

	VINAIGRE DE VIN	VINAIGRE DE GRAIN OU DE BIÈRE	VINAIGRE DE POMME OU DE CIDRE	VINAIGRE DE DATTE	VINAIGRE D'ALCOOL	VINAIGRE D'ACIDE ACÉTIQUE	OBSERVATIONS
Caractères organoleptiques.......	Couleur blanc jaunâtre ou rougeâtre, odeur vineuse.	Couleur jaunâtre, odeur et saveur de bière (*a*).	Couleur blanc jaunâtre ou rougeâtre, odeur de fruits.	Couleur jaunâtre.	Incolore ou peu coloré, sans bouquet vineux.	Incolore.	(*a*) Mis en ébullition et battu avec un agitateur, il donne la mousse particulière de la bière. (*b*) Les teneurs indiquées sont celles qui se présentent habituellement. D'après le règlement, elles peuvent varier de 3 à 8 gr. pour 100 cc.; l'acidité du vin est de 0.5 à 0.9 en acide tartrique; l'acidité de la bière est de 0.1 à 1 et plus (acide tartrique). (*c*) Le rapport $\frac{\text{alcool}}{\text{extrait}}$ est, en général, pour les vins rouges, de 4 à 4.6; pour les vins blancs, de 6 6 à 7.5. (*d*) Le rapport $\frac{\text{extrait}}{\text{cendres}}$ est, en général, pour les vins, de 8 à 10. (*e*) Certains vins blancs ne contiennent que 0.01 de tartre; il paraîtrait même qu'il existe des vins ne contenant absolument pas de tartre. (*f*) Des auteurs signalent l'addition d'acide tartrique au moût pour favoriser la fermentation alcoolique. (*g*) Dans les vins, 0.01 à 0.04 Ph^2O^5; dans les bières, 0.02 à 0.15 Ph^2O^5. (*h*) Les bières contiennent jusqu'à 1 pour 100 de matières albuminoïdes. (*i*) Le vin contient de 0.1 à 0.2 de mat. réductrices; la bière en contient de 0.3 à 3. (*j*) Tolérance généralement admise pour le vin.
Densité...........	1.008 à 1.023	1.013 à 1.045	1.007 à 1.022	1.011 à 1.030	1.003 à 1.017	1.003 à 1.011	
Acidité totale en acide acétique, gr. p. 100 cc. (*b*).	4 à 8	3 à 4	3 à 5	4 à 7	5 à 8 jusqu'à 12	—	
Extrait...........	0.4-07 à 3	1.5 à 7 (forte proport.)	1 à 2.8	1 à 5	0.1 à 0.6 faible proport.	0.1 à 0.3 très faib. prop.	
Rapport $\frac{\text{Acide}}{\text{extrait}}$	4.5 à 6.5 ordinairemt (*c*)	—	—	2 en moyenne	—	—	
Cendres..........	0.06 à 0.3	0.11 à 0.25	0.15 à 0.45	0.15 à 0.47	0,03 à 0.15 faible proport.	très faib. prop.	
Rapport $\frac{\text{Extrait}}{\text{cendres.}}$	10 environ (*d*).	—	—	—	—	—	
Tartre (*e*).........	0.04 à 0.36	—	—	— (*f*)	—	—	
Acide phosphorique (*g*).........	—	0.4 à 0.9 forte proport.	—	—	—	—	
Matières albuminoïdes (*h*).........	0.05 à 0.17	0.13 à 0.47 forte proport.	—	0.05 à 0.19	—	—	
Matières réductrices calculées en dextrose (*i*)........	traces à quantités appréciables.	id.	id.	id.	id.	néant.	
Sulfates en sulfate de potasse......	de trac. à 0.2 (*j*)	de traces à 0.1	faible proport.	faible proport.	très faib. prop.	très faib. prop.	
Chlorures	de trac. à 0.1 (*j*)	faibles proport.	id.	id.	id.	id.	
Nature des acides organiques autres que l'acide acétique..........	principalement acide tartrique	principalement acide lactique	principalement acide malique	—	—	—	
Furfurol.........	traces	traces	traces	traces	Proportion notable avec les vinaigres fabriqués avec des mauvais goûts de queue.	Présence en cas de purification incomplète de l'acide acétique provenant de la distillation du bois.	

VINAIGRES.

Convention entre les analystes. — Le tableau ci-dessus, emprunté au *Bulletin du service de surveillance de la fabrication et du commerce des denrées alimentaires*, indique la composition normale et les principaux caractères distinctifs des vinaigres les plus usités en Belgique.

Il sera toujours très difficile, dans les conditions actuelles, de différencier les différentes sortes de vinaigres et surtout d'établir avec certitude l'addition du vinaigre d'alcool au vinaigre de vin. En effet, ce tableau montre que le rapport 6.5 entre l'acidité et l'extrait n'existe qu'ordinairement dans les vinaigres de vin. Certains vins blancs peuvent ne pas renfermer de tartre, élément que, pendant longtemps, on considérait comme caractère spécifique du vinaigre de vin.

Aussi, M. Quantin, d'Orléans, n'hésite pas à déclarer que, pour déceler avec certitude le vinaigre d'alcool dans le vinaigre de vin, il propose d'obliger les fabricants de vinaigre d'alcool à ajouter de petites quantités de phénolphtaléine aux produits qu'ils mettent en vente. X. R.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel du microscope à l'usage du débutant, par M. le docteur Albert Miquet. En vente à la Société d'éditions scientifiques, 4. rue Antoine-Dubois, Paris. *Prix* : 1 fr. 50. — En écrivant ce petit volume, M. Miquet a eu l'intention de rendre service aux jeunes étudiants qui commencent à se livrer aux examens microscopiques ; cet ouvrage s'adresse aussi aux médecins qui, soucieux de se mettre au courant des progrès des sciences médicales, veulent se servir du microscope pour examiner les crachats, les sédiments de l'urine, le pus, le sang, etc.

Dans les quelques pages que contient le livre publié par M. Miquet, les débutants, les médecins, les pharmaciens trouveront, sous une forme dépourvue d'aridité, tous les renseignements nécessaires sur la structure du microscope, le rôle que jouent les diverses pièces dont cet instrument se compose, la façon de s'en servir et les soins qu'il faut prendre pour éviter qu'il ne se détériore. Quelques figures intercalées dans le texte concourent à rendre celui-ci plus intelligible. C. C.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès de chimie appliquée de Paris (*Suite*).

Section IX. — Chimie hygiénique, médicale, pharmaceutique et alimentaire.

Cette section a été présidée par M. Burcker, avec MM. Durand, Boymond, Patein et Ogier, comme vice-présidents, et MM. Vicario et Rocques, secrétaires.

Elle a tenu huit séances, et voici un résumé succinct de ses travaux :

Chimie hygiénique. — Sur la proposition de M. Bruylands, la Section émet le vœu qu'une entente puisse exister entre les gouvernements pour unifier les droits sur l'alcool en vue de réprimer l'alcoolisme.

Chimie pharmaceutique. — La Section exprime le vœu qu'il existe dans chaque pays une Commission permanente de la Pharmacopée, chargée, pour chaque médicament, de préciser les caractères de pureté, d'établir les proportions de principes actifs, de donner le procédé de dosage, en indiquant leur proportion dans les médicaments analogues des Pharmacopées étrangères.

Chimie médicale. — La Section émet les vœux suivants :

L'acidité du suc gastrique sera exprimée en HCl et l'indicateur sera la phénolphtaléine.

Pour les prises d'essais des liquides à analyser, la méthode de la pesée est plus précise que la méthode des volumes.

Pour l'obtention des extraits et des cendres, on se servira des capsules plates en platine adoptées par le Comité des arts et manufactures.

Pour les urines, la dénomination de coefficient des oxydations azotées est remplacée par celle de rapport azoturique.

Les conclusions de M. Vicario, rapporteur de la question « Dosage de l'acide urique », sont adoptées ; ces conclusions sont les suivantes : De l'examen des différents procédés proposés jusqu'à ce jour, il résulte qu'actuellement :

1° Pour le dosage rigoureux de l'acide urique, le procédé Salkowski, Ludwig, long et délicat, reste le procédé adopté par la plupart des auteurs ;

2° Pour le dosage pratique de l'acide urique, le procédé Denigès réunit les garanties d'exactitude et de rapidité suffisantes pour mériter d'être adopté dans tous les laboratoires.

Sur les rapports de M. le professeur Huguet, la Section adopte :

1° Que l'acidité urinaire sera déterminée par la touche au tournesol ;

2° Que cette acidité sera représentée par le nombre de cc. de liqueur alcaline normale.

Pour le dosage de l'urée, la proposition suivante est adoptée :

Dans l'état actuel de nos connaissances, et en prenant toutes les précautions expérimentales voulues, le procédé de dosage de l'urée par l'hypobromite de soude est, pour la clinique, une méthode suffisamment précise.

Chimie alimentaire. — La question de l'unification des méthodes d'analyse des produits alimentaires a donné lieu à d'importantes discussions qui ont été résumées en un vœu de M. le professeur Piutti :

« Qu'il soit établi dans chaque pays un Code national alimentaire — en attendant la création d'un Code international — indiquant : 1° la composition des aliments reconnus de qualité marchande ; 2° les méthodes à employer pour les analyser ; 3° les conclusions à tirer de ces analyses. » Ce vœu a été adopté.

Dans le même ordre d'idées, MM. van Hamel Roos et Harmens ont présenté au Congrès un travail relatif aux mesures à prendre pour réprimer les falsifications des matières alimentaires.

M. Lepierre a demandé que l'unification des méthodes d'analyse

d'eaux soit également étudiée et fasse l'objet d'un rapport pour le prochain Congrès. Ce rapport aurait principalement pour but :

1° L'unification des méthodes d'analyse chimique et microbiologique des eaux potables et l'établissement d'un tableau international fixant les limites de potabilité ;

2° La fixation de l'importance, au point de vue de la salubrité, du nombre de colonies microbiennes et de leur qualité, notamment en ce qui concerne le *Bacillus coli communis* et les espèces fluorescentes.

L'étude des spiritueux a fait l'objet d'un rapport de M. Rocques sur « la dose d'impuretés que l'on peut tolérer dans les boissons distillées ». Les conclusions de ce rapport ont été adoptées, ainsi que la proposition de nomination d'une Commission chargée d'étudier la dose d'impuretés que l'on peut admettre dans les diverses sortes d'alcool naturel.

M. F. Jean a présenté un rapport sur les méthodes d'analyse à adopter pour les beurres et les margarines.

Un rapport de MM. Durand et Rocques, relatif aux altérations et aux falsifications des conserves alimentaires, a été discuté par la Section.

Les questions suivantes ont également été traitées dans la Section IX :

Étude chimique et micrographique des cafés et des thés, et de leurs succédanés, par M. Py. — Recherche de la viande de cheval dans le saucisson, par M. Py. — Communication sur la graisse de Normandie et le suif alimentaire, par M. Vignoli. — Analyse de l'air contaminé par les odeurs et les produits rejetés des usines, par M. de Brévans. — Recherche des traces d'oxyde de carbone dans l'air confiné, par M. de Brévans. — Dosage des matières réductrices dans les vinaigres et recherche des extraits factices, par M. de Raczowski. *(A suivre.)*

Analyse du carborandum. — Un de nos abonnés demande quelle est la meilleure méthode à suivre pour faire l'analyse du carborandum. On sait qu'on désigne sous ce nom le siliciure de carbone préparé au four électrique de M. Moissan. C'est une poudre foncée et scintillante qui remplace l'émeri.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **ingénieur-chimiste**, au courant de plusieurs industries chimiques, demande une situation. Excellentes références.
S'adresser à M. Rocques, 11, avenue Laumière.

Un **chimiste-essayeur diplômé**, ayant exercé aux colonies, demande un emploi à l'étranger.
S'adresser à MM. Morin frères, essayeurs de la Banque de France, 18, rue de Montmorency.

Un **chimiste**, possédant des connaissances bactériologiques, demande un emploi dans la métallurgie, dans les huileries, dans les savonneries ou dans les industries agricoles.
S'adresser à M. Ingé, 3, boulevard Saint-Germain, à Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

8438. — Paris. Impr. Éd. Durut, rue Dussoubs. 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Sur les phosphates naturels et industriels;

Par M. Henri LASNE.

Dosage de l'alumine dans les phosphates. Discussion de la méthode de M. Gladding (1).

Le principe même de la méthode, le seul point vraiment important, est le suivant : en présence d'un excès d'acide phosphorique, l'alumine est la seule des bases communes qui entre en solution dans les alcalis caustiques ; on peut donc, du premier coup, la séparer, par ce moyen, d'une solution exempte de silice.

Comme alcali, j'ai choisi la soude : d'une part, parce qu'il est plus facile de l'obtenir pure, de l'autre parce que son équivalent est moindre. La potasse, dans le cas actuel, joue absolument le même rôle ; mais il ne me paraît pas que sa substitution à la soude puisse constituer une nouveauté. M. Gladding n'apporte aucune raison à l'appui de sa préférence ; il n'y a qu'une étiquette de changée.

La solution de potasse à 500 gr. par litre que fait M. Gladding attaque rapidement le verre. Je préfère conserver la soude solide et peser 5 gr. pour chaque opération. Cette pesée approximative ne constitue pas une difficulté.

L'addition de phosphate de soude, dont l'auteur américain ne fait pas mention, est nécessaire. En effet, s'il reste de la chaux libre, elle peut, d'une part, entrer partiellement en solution, de l'autre former avec l'alumine un aluminate de chaux insoluble et indécomposable par un excès d'alcali. Mes expériences ont mis ces deux points en évidence. Si l'on omet cette addition de phosphate de soude, on s'expose à des erreurs graves, surtout avec les phosphates naturels très riches en carbonates.

C'est une autre cause d'erreur grave que de ne pas évaporer à sec après l'attaque du phosphate. Il reste en solution des quantités de silice parfois très grandes qui accompagnaient l'alumine.

M. Gladding filtre et lave le précipité de phosphate de chaux et d'oxyde de fer obtenu par la potasse. Ce lavage est fort long. De plus, on peut craindre la carbonatation de l'alcali et la précipitation d'une partie de l'alumine d'abord dissoute. Il est en même temps plus simple, plus rapide et plus exact de faire un volume, convenablement corrigé, de filtrer dans des vases secs et de prélever une partie aliquote.

(1) Voir *Annales de chimie analytique*, p. 405.

En résumé, si l'on écarte, comme ne pouvant constituer une nouveauté, la substitution arbitraire de la potasse à la soude, les modifications dans les détails d'exécution que je viens de passer en revue ne peuvent être que la cause d'erreurs; elles dénotent une étude incomplète des conditions de la réaction principale.

Cette première partie est incontestablement la plus importante en principe. L'alumine étant maintenant déposée, il ne reste plus qu'à l'amener à l'état de combinaison définie qui permette de la peser.

Le mode opératoire que j'ai choisi pour la précipitation de l'alumine a été décrit dans l'article précédent. J'ai été amené à ce choix, après avoir étudié à fond tous les modes de précipitation du phosphate d'alumine, notamment la méthode proposée par M. Crispo, qui diffère à peine, il est nécessaire de le rappeler, de celle que vient de reprendre M. Gladding. Voici, en résumé, les principaux résultats de l'étude à laquelle je me suis livré à ce sujet :

1° Quel que soit le mode de précipitation employé, si la liqueur contient de la soude ou de la potasse, le phosphate d'alumine entraîne ces alcalis à l'état de phosphates alcalins, et cela en proportion considérable; les lavages ne peuvent enlever ces alcalis, qui forment une sorte de laque.

J'ai déterminé cette surcharge pour des précipités obtenus dans des liqueurs contenant 6 gr. de sel alcalin sur 250 cc.; elle est alors de 9 pour 100 du poids du précipité.

Or, les liqueurs sur lesquelles opère M. Gladding sont encore bien plus chargées que les précédentes. Par conséquent, après la séparation de l'alumine par les alcalis, il est nécessaire de recourir à une double précipitation, si l'on veut savoir ce que l'on fait.

2° Toutes les fois qu'on précipite le phosphate d'alumine en liqueur acide, si peu que ce soit, même par l'acide acétique, la précipitation est incomplète.

Il reste en solution une quantité d'alumine qui s'accroît avec l'acidité et constitue une fraction importante du corps à doser.

Les méthodes où la précipitation s'opère à chaud sont moins erronées, sans être exactes cependant. Ainsi, dans la méthode proposée par M. Crispo, il reste, sur 250 cc. de liquide, environ 2 milligr. d'alumine en solution.

3° En liqueur très légèrement ammoniacale, la précipitation de l'alumine est intégrale, même en présence d'un grand excès de phosphate d'ammoniaque.

4° L'hyposulfite d'ammoniaque donne un précipité grenu et facile à laver, au lieu des précipités gélatineux et de lavage très pénible obtenus par les autres procédés. La précipitation est complétée par une demi-heure d'ébullition, temps beaucoup plus

court que celui qui est nécessaire pour précipiter par le même moyen l'alumine pure (Chancel). Cependant, la liqueur, restant encore faiblement acide, maintient en solution une trace d'alumine, mais si faible qu'il faut les plus grands soins pour la reconnaître.

5° La composition du précipité est variable suivant la teneur de la liqueur en phosphate d'ammoniaque et suivant l'acidité, ou mieux suivant la méthode de précipitation ; à chaque méthode, correspond donc, en réalité, une seule teneur de la liqueur en phosphate d'ammoniaque pour laquelle on obtient le phosphate neutre. Plus la liqueur est acide, et plus le précipité tend à s'enrichir en acide phosphorique. Ainsi, dans la précipitation par l'ammoniaque en très faible excès, en présence de 1 gr. de phosphate d'ammoniaque sur 250 cc. de liquide, la composition du phosphate neutre n'est pas atteinte; elle est réalisée, au contraire, dans la méthode Crispo, en présence de 0 gr. 1 de phosphate d'ammoniaque, et si l'on en met 1 gr., comme le fait M. Gladding, on a une surcharge de plus de 5 pour 100, due à l'excès d'acide phosphorique. Nous étudierons plus particulièrement, à cet égard, la précipitation par l'hyposulfite.

Il est donc nécessaire de recourir à une double précipitation : 1° pour éliminer l'excès d'alcali entraîné par la première ; 2° pour être maître de la composition exacte des liqueurs.

Cette nécessité reconnue, on devrait choisir, comme première précipitation, celle qui est intégrale : la méthode par l'ammoniaque en très faible excès ; il n'y a pas lieu de laver le précipité. Pour la seconde, au contraire, qui doit être suivie d'un lavage à fond, la méthode à l'hyposulfite, qui donne un précipité grenu et facile à laver, était tout indiquée. Il restait à fixer les conditions dans lesquelles doit s'opérer cette dernière pour obtenir un phosphatede composition définie.

La dissolution du premier précipité dans l'acide chlorhydrique étendu, qui se fait très rapidement à froid, donne une liqueur où sont réunis à peu près les éléments du phosphate neutre d'alumine, accompagnés d'une quantité très faible de soude, sans influence en raison de la dilution.

J'ai donc fait deux séries d'expériences sur une liqueur où j'ai réuni les éléments du phosphate neutre d'alumine. Des volumes déterminés (contenant, pour 10 cc., 0 gr. 0320 d'alumine) ont été additionnés de quantités variables de phosphate d'ammoniaque (contenant par gramme 0 gr.534 d'acide phosphorique), puis, après avoir porté uniformément le volume à 250 cc., on a opéré la précipitation par l'hyposulfite. Le poids et la composition des précipités obtenus sont variables, comme l'indiquent les tableaux suivants :

Précipitation opérée dans 250 cc. de liquide.			Poids du précipité.	Poids de l'acide phosphor.	Poids de l'alumine.	Perte en alumine.	Rappor $\frac{PhO^5}{Al^2O^3}$
—			—	—	—	—	—
Dixièmes de milligramme.							
1re série. — Sur 0 gr. 0320 d'alumine.							
Sans excès de PhO^5. .			676	366	310	10	0.848
0gr.1	phosph. d'amm..		713	401	312	8	0.923
0 15	»	»	731	415	316	4	0.943
0 2	»	»	739	428	311	9	0.988
0 3	»	»	743	433	310	10	1.003
0 5	»	»	745	437	308	12	1.016
1 0	»	»	751	447	304	16	1.056
2e série. — Sur 0 gr. 0640 d'alumine.							
Sans excès de PhO^5. .			1378	747	631	9	0.850
0gr.1	phosph. d'amm..		1433	804	629	11	0.918
0 15	»	»	1469	837	632	8	0.951
0 2	»	»	1485	855	630	10	0.975
0 3	»	»	1497	870	627	13	0.907
0 5	»	»	1501	875	625	15	1.007
1 0	»	»	1512	896	616	24	1.045

A l'inspection de ces tableaux, et surtout si on les traduit graphiquement, on reconnaît que, jusqu'à 0 gr. 2 de phosphate d'ammoniaque en excès (sur 250 cc.), le poids du précipité et sa teneur en acide phosphorique s'accroissent rapidement; entre 0 gr. 3 et 0 gr. 5, ces quantités restent sensiblement constantes, pour reprendre ensuite une allure croissante. La courbe représentative forme, entre 0 gr. 25 et 0 gr. 5, une sorte de palier raccordant deux branches ascendantes. Or, dans cet intervalle, la composition du précipité est exactement celle du phosphate neutre, et la particularité que je viens de signaler tient sans doute à la tendance que possède ce composé à se séparer pur. On voit, de plus, que si l'on se place dans une position moyenne, vers 0 gr. 35 de phosphate d'ammoniaque en excès, des variations même assez grandes dans la composition de la liqueur n'entraînent que des variations insignifiantes dans le poids et la composition du précipité.

Telles sont les raisons qui m'ont guidé dans la détermination des conditions qu'on devait réaliser pour obtenir, dans la précipitation par l'hyposulfite, des résultats rigoureux.

Comme je l'ai dit, il y a une légère perte par solubilité. J'ai exactement délimité cette perte, qui est constante, le volume, la composition et l'acidité de la liqueur étant toujours les mêmes. Elle est de 0 gr. 0008 d'alumine, quantité qu'on doit ajouter au

poids d'alumine trouvé, avec autant de légitimité qu'on retranche le poids des cendres du filtre de celui du précipité.

La calcination doit être terminée au chalumeau, le précipité retenant une dernière trace d'eau avec une grande énergie. Ainsi, après une heure au Bunsen ou au moufle, la surcharge est encore de 2 pour 100 environ.

Je renvoie d'ailleurs, pour plus de détails, à une note publiée dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (3e série, t. XV, 1896, p. 118.)

On voit qu'aucune de ces conditions d'exactitude n'est réalisée par M. Gladding. Sa méthode présente des causes d'erreurs en plus ou en moins, qui peuvent parfois se compenser et amener des concordances fortuites. On ne saurait y compter d'une manière régulière; et, quand même on trouverait souvent une concordance approchée, il ne semble guère admissible d'accepter une méthode basée sur des compensations qui peuvent manquer sans prévenir. C'est un point que j'examinerai de plus près dans un article ultérieur.

J'ajouterai que la méthode de M. Gladding, malgré une opération de moins, ne présente aucun avantage comme rapidité d'exécution, à cause de la lenteur des filtrations qu'elle nécessite. C'est le contraire qui est la vérité.

Analyse d'un météorite tombé à Madrid;

Par M. le docteur SANTIAGO BONILLA.

Tout le monde se souvient du curieux phénomène météorologique qui se produisit à Madrid le 10 février 1896. Un bolide fit explosion dans l'air, produisant un bruit intense, accompagné d'une forte lueur.

Le petit nombre des pierres ramassées à la suite du phénomène, ainsi que la grosseur des fragments, n'était nullement en rapport avec l'intensité de l'éclair et du bruit qui avaient accompagné l'explosion. C'est ainsi que le poids total des pierres météoriques recueillies à Madrid et dans ses environs n'atteignait pas 400 gr.

J'ai analysé, avec mon préparateur, M. le docteur Fages, une de ces pierres, et voici les résultats qu'elle m'a donnés :

1° Composition qualitative.

Métalloïdes:
- Hydrogène (sous forme d'eau).
- Oxygène.
- Soufre.
- Phosphore (traces).
- Silicium (beaucoup).

Métaux . .
- Lithium. (traces).
- Sodium. (traces).
- Potassium. (traces).
- Calcium.
- Magnesium (beaucoup).
- Cuivre (très faible quantité).
- Chrome (très faible quantité).
- Manganèse (très peu).
- Fer (beaucoup).
- Nickel.

Matière organique azotée (traces très faibles).

2° Composition quantitative.

Densité à 15 degrés.	3.6189
Eau hygroscopique pour 100 . . .	0.2841

Silice.	58.8560
Magnésie	15.9495
Fer métallique	7.7454
Sulfure ferreux	7.2344
Oxyde ferrique	5.1089
Alumine	2.3607
Nickel	1.2984
Chaux	0.5099
Bioxyde de manganèse	0.0799
Phosphore, chrome, cuivre, sodium, potassium, lithium et matière or-organique azotée.	0.8569

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Recherche de quelques acides organiques dans les plantes. — MM. BERG et GERBER (*Bull. Soc. Chim.*, 5 sept. 1896, p. 1050). — Parmi les procédés préconisés pour la détermination des acides oxalique, tartrique, citrique et malique, on doit compter ceux indiqués par M. Dragendorff (1).

Les auteurs étudient quelques réactions colorées et s'arrêtent au mode opératoire suivant :

La plante est broyée à deux reprises avec un peu d'eau, puis pressée. Le liquide obtenu est filtré et précipité par l'acétate neutre de plomb, sans excès de réactif; le précipité obtenu est lavé, mis en suspension dans l'eau, et traité par l'hydrogène sulfuré. Après filtration, le liquide est évaporé à sec; si une petite

(1) *Encyclopédie chimique de Fremy*, t. 10, Analyse chimique des végétaux.

quantité du résidu précipite par l'eau de chaux, on traite la totalité par ce réactif jusqu'à légère alcalinité; on filtre et on lave le précipité avec un peu d'eau.

Après l'avoir mis en suspension dans l'eau, on ajoute de l'acide acétique, qui laisse un résidu insoluble s'il y a de l'acide oxalique. La liqueur acétique, séparée de l'oxalate de chaux, est évaporée à sec, et sur le résidu on recherche l'acide tartrique par le réactif de Mohler (acide sulfurique contenant 1 pour 100 de résorcine), qui donne, à chaud, une coloration rouge en présence de cet acide. Il est absolument nécessaire d'obtenir cette coloration pour conclure à la présence de l'acide tartrique, car presque tous les végétaux donnent, par l'eau de chaux, un précipité soluble dans l'acide acétique, ne donnant en aucune façon la réaction précédente, et qui est simplement du phosphate de calcium.

Le liquide qui a été traité par l'eau de chaux et filtré est alors précipité par l'oxalate d'ammoniaque, qui transforme les acides citrique et malique en sels ammoniacaux. On évapore à sec et on divise le résidu en deux parties; dans l'une, on recherche l'acide citrique, en chauffant vers 50 à 60 degrés dans un tube à essai la substance avec 5 ou 6 fois son poids de SO^4H^2 à 66° Baumé pendant une heure un quart environ. On refroidit le mélange et on ajoute avec précaution 5 à 6 fois son volume d'eau; on agite avec de l'éther, que l'on décante ensuite pour le faire évaporer dans deux capsules. Le premier résidu, repris par l'eau, est additionné de perchlorure de fer étendu, qui donne, avec l'acide citrique, une coloration violet rougeâtre. Le second est traité par une solution récente très étendue de nitroprussiate de soude et par une goutte de soude concentrée; il se produit une tache rouge intense, et par agitation le liquide se colore en rouge orange.

Dans la seconde partie du résidu primitif, on recherche l'acide malique; on le met en digestion avec de l'alcool ammoniacal à 95°, de manière à être bien sûr d'avoir des sels neutres. Le malate se dissout seul en petite quantité, tandis que le citrate et le tartrate sont totalement insolubles. On évapore la solution alcoolique filtrée et, reprenant par l'eau, le liquide obtenu donnera, s'il y a de l'acide malique, une coloration jaune avec le réactif suivant: solution obtenue en ajoutant 2 gouttes de perchlorure de fer à 45° Baumé et 2 gouttes HCl à 22° Baumé à 100 cc. d'eau.

Dans le cas où il n'y a pas eu de précipitation par l'eau de chaux, c'est le résidu primitif qui sert à ces essais, et il est alors indispensable d'employer l'alcool ammoniacal, car les acides sont à l'état de liberté. X. R.

Dosage rapide et rigoureux de la caséine dans les laits. — M. G. DENIGÈS (*Bull. Soc. Chim.*, 5 octobre 1896, p. 1116). — La détermination de la caséine des liquides physiologiques est une opération longue et délicate; le nouveau procédé de dosage de l'auteur est à la fois exact et rapide; c'est une application de sa méthode cyanimétrique pour le dosage du mercure (1).

Si à 10 cc. d'une solution de cyanure de potassium, équivalente à une liqueur N/10 d'azotate d'argent, on ajoute 10 cc. d'iodure mercurico-potassique N/10 (2), 10 cc. d'ammoniaque et 100 cc. d'eau, puis, goutte à goutte, du nitrate d'argent N/10, le mercure se combinera avec une partie du cyanure, qu'il soustraira à l'action du sel d'argent; un trouble persistant d'iodure argentique apparaîtra dans le liquide, lorsqu'on aura employé 4 cc. 8 de nitrate d'argent. Si maintenant, à n cc. (25 cc.) de lait, on ajoute 20 cc. d'iodure mercurico-potassique N/10 et 2 cc. d'acide acétique cristallisable, toute la caséine se précipitera, en insolubilisant une partie du mercure; si, après avoir complété le volume à 200 cc., on filtre, la quantité de sel mercurique trouvée dans 100 cc. de filtratum sera inférieure à $\frac{20}{2} = 10$ cc. de solution mercurielle. Par suite, en ajoutant à ces 100 cc. de liquide filtré, 12 à 15 cc. d'ammoniaque, 10 cc. de cyanure de potassium N/10 et du nitrate d'argent jusqu'à trouble persistant, le mercure dissimulera moins de cyanure au réactif argentique, qui sera employé à dose q, plus forte que 4 cc. 8, et la proportion de mercure fixée par la caséine équivaut à (q — 4 cc. 8) de nitrate d'argent N/10; on peut dire empiriquement, en faisant n constant, que (q — 4 cc. 8) d'azotate d'argent correspond à x gr. de caséine par litre de lait.

Connaissant x, il serait donc possible de voir si la fonction (q — 4 cc. 8) est toujours proportionnelle ou, tout au moins, établir une table de correspondance.

L'auteur a comparé, dans ce but, la quantité (q — 4 cc. 8) au poids de caséine dosé rigoureusement par le procédé Adam-Roux (3); il a, de plus, contrôlé les quantités de caséine trouvées en appliquant sa méthode au même lait dilué à différentes proportions, et il en conclut que (q — 4 cc. 8) ne varie pas d'une manière rigoureusement proportionnelle aux doses de caséine des laits essayés, mais diminue moins rapidement que cette substance.

De plus, dans les laits riches en caséine, la quantité (q — 4 cc. 8)

(1) *Annales de chim. analyt.*, 1er novembre 1896, p. 407.

(2) Pour préparer cette liqueur, faire dissoudre 13 gr. 55 de chlorure mercurique pur pulvérisé dans 100 cc. d'eau; ajouter 36 gr. d'iodure de potassium, agiter jusqu'à dissolution et compléter à 1 litre avec de l'eau distillée.

(3) *Moniteur scientifique*, 1891, p. 478.

est inférieure au nombre exprimant la dose réelle par litre, tandis qu'elle est supérieure pour les laits pauvres.

En faisant varier la proportion de caséine contenue dans la prise d'essai, l'auteur a pu établir une courbe des teneurs en caséine et en a déduit le tableau de correspondance suivant :

AzO^3Ag N/10 en dixièmes de cc.	Caséine en gr. par litre.	AzO^3Ag N/10 en dixièmes de cc.	Caséine en gr. par litre.
0	0	24	22.25
1	1	25	23.50
2	1.75	26	24.75
3	2.50	27	26
4	3	28	27
5	3.75	29	28
6	4.50	30	29.25
7	5.50	31	30.75
8	6.50	32	32
9	7.15	33	33.50
10	8	34	35
11	9	35	37
12	10	36	39
13	11	37	40.50
14	12	38	42.75
15	13	39	45
16	14	40	47
17	15	41	49
18	16	42	51.50
19	17	43	54
20	18	44	57.20
21	19	45	60
22	20	46	62.50
23	21		

L'auteur a ensuite multiplié ses essais et a étendu son étude aux différents laits, de manière à vérifier la concordance des chiffres de son tableau.

Sans avoir recours à celui-ci, on peut, pour les besoins de la pratique, effectuer les corrections de la manière suivante :

Pour $(q - 48) = a$ compris entre 9 et 24,
on prendra $x = a - 2$.
Pour a compris entre 25 et 32,

$$\text{on aura } x = a - \frac{32 - a}{4} = \frac{5a - 32}{4}$$

Enfin, pour a compris entre 33 et 44, on aura :

$$x = 2a - 33.$$

*

Les différences obtenues entre ces chiffres et ceux du tableau sont inférieures aux erreurs d'expériences.

Pour $a > 37$, il est préférable de dédoubler le lait, la méthode étant plus sensible pour les solutions diluées.

Cette méthode, exacte et rapide, offre l'avantage de donner un excédent de liquide mercuriel, qui peut servir à l'examen polarimétrique pour le dosage de la lactose. Elle a enfin permis à l'auteur de montrer que les caséines des différents laits se comportent d'une manière identique vis-à-vis de l'iodure mercurico-potassique, ce qui indique leur très grande analogie. X. R.

Nouvelle réaction colorée de l'huile de colza. — M. PALAS (*La Nature* du 22 août 1896, d'après *Bull. Soc. scient. et ind.*). — L'huile de colza, agitée à froid, dans un tube à essai avec son volume de bisulfite de rosaniline, donne une teinte rose, qui va en augmentant graduellement. L'huile de colza, seule, donne cette réaction : ses acides gras ne la donnent pas. L'huile d'olive donne une émulsion plus ou moins blanche. Les huiles de sésame, de coton, d'arachides, de ricin et d'amandes se décolorent. Les huiles de navette, de noix, d'œillette, ne se colorent pas. L'huile de lin donne une émulsion d'un jaune vif.

Cette réaction du colza est très sensible. De l'huile d'olive, additionnée de 2 pour 100 d'huile de colza, donne, au bout de quelques minutes, la teinte rose caractéristique.

L'auteur estime que cette réaction rendra surtout service pour reconnaître la fraude de l'huile de lin par l'huile de colza.

Le bisulfite de rosaniline qu'on emploie doit être bien incolore. On le prépare en mélangeant à froid 30 cc. de solution de fuchsine à 1 pour 100, 20 cc. de bisulfite de soude à 34° Baumé, 200 cc. d'eau et 5 cc. de SO^4H^2. X. R.

Analyse des fèves. — M. BALLAND (*Comptes rendus*, 5 octobre 1896, p. 551). — L'auteur a analysé des fèves de différentes provenances, ainsi que les différentes parties des fèves. Le tableau suivant, qui se rapporte à des fèves de Bayonne, donne la composition des diverses parties de la fève :

	Fèves entières.	Amande (83.17 p. 100)		Germes (1.73 p. 100)	Enveloppes (15.10 p. 100)
Eau	11.10	10.90		8.90	9.80
Matières azotées	22.95	26.98		34.10	3.44
— grasses	0.92	1.12		2.80	0.25
— sucrées et amylacées	54.11	56.74	Matières extractives	49.44	34.56
Cellulose	7.68	1.16		0.76	49.70
Cendres	3.24	3.10		4.00	2.25
	100.00	100.00		100.00	100.00

X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage de la potasse. — MM. J. H. VOGEL et H. HÆFCKE (*Landw. Versuchstat.*, 1896, p. 97). — 10 gr. du sel de potasse sont dissous dans 500 cc. d'eau. 50 cc., correspondant à 1 gr., sont évaporés presque à sec, dans une capsule de platine et et additionnés de 20 cc. de carbonate d'ammoniaque, pour séparer la magnésie et la chaux, ce qui demande un repos de douze heures. On filtre après ce temps; on lave au carbonate d'ammoniaque et on évapore après addition d'un peu de SO^4H^2 dilué. On chasse les sels ammoniacaux au rouge; on reprend le résidu par l'eau chaude; on filtre; on ajoute le chlorure de platine et une goutte d'HCl, et on évapore sur un bain-marie à l'ébullition, jusqu'à ce que le résidu se fige par refroidissement et ne sente plus HCl.

On reprend par 20 cc. d'un mélange de 2 parties d'alcool absolu et 1 partie d'éther, en broyant le tout au moyen d'un pilon en agate. Après quinze minutes, on filtre; on lave avec le mélange alcool-éther, jusqu'à ce que celui-ci passe incolore; on dessèche le précipité à l'étuve pendant cinq à dix minutes, et on le réduit dans un courant d'hydrogène. On sépare le platine réduit du sulfate et du chlorure de potassium par lavages à l'eau chaude, enfin on pèse après dessiccation.

La méthode fournit des résultats absolument exacts; elle convient spécialement au dosage de la potasse dans les matières organiques. C. F.

Dosage de la soude caustique. — MM. P. DOBRINER et W. SCHRANZ (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1896, p. 455). — On emploie, en général, deux méthodes : la première consiste à doser l'alcalinité avant et après précipitation par le chlorure de baryum; la seconde, à doser l'alcalinité totale et l'acide carbonique. Des essais comparatifs ont montré que la première méthode indique 1 à 2 pour 100 de plus de soude caustique que la seconde méthode, ce qui proviendrait de l'action du papier filtre sur la soude. Le procédé suivant donne des résultats suffisamment exacts : 2 gr. 65 de soude caustique sont dissous dans 50 cc. d'eau, additionnés de quelques gouttes de phtaléine du phénol et saturés par la liqueur normale acide, jusqu'à décoloration. On ajoute alors un excès (environ 3 cc.) de liqueur normale acide, et on fait bouillir cinq minutes pour chasser CO^2, puis l'on titre à nouveau avec la soude.

On a employé pour le premier titrage *a* cc. de liqueur normale acide et *b* cc. pour le second, par conséquent la soude

contient 2 ($2a - b$) pour 100 en soude caustique (degrés allemands, correspondant effectivement à NaOH), et 4 ($b - a$) pour 100 en Na^2CO^3.

Le dosage repose sur ce fait que, dans le premier titrage, tout l'alcali caustique est neutralisé et la moitié du carbonate transformé en bicarbonate :

$$NaOH + Na^2CO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + NaHCO^3 + H^2O.$$

C. F.

Dosage volumétrique du plomb. — M. Fred. J. Pope (*Journ. of Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 737). — Le plomb est converti en sulfate, puis en acétate. On ajoute un excès de bichromate de potassium, qui précipite le plomb à l'état de chromate. L'excès de bichromate est réduit par une solution titrée d'acide arsénieux, et ce dernier est dosé par une solution d'iode, en employant l'amidon comme indicateur.

On prépare :

1° Une solution déci-normale d'iode ;

2° Une solution d'acide arsénieux à 4 gr. 995 par litre ;

3° Une solution de bichromate de potasse à 4 gr. 763 par litre.

Ces deux solutions sont absolument équivalentes en volumes.

Mode opératoire. — On pèse de 3 à 7 gr. de minerai, selon sa richesse en plomb; on les met dans une capsule de porcelaine assez profonde; on humecte d'eau; on couvre la capsule avec un verre de montre et, pour chaque gramme de minerai, on ajoute 4 à 5 cc. d'un mélange de 2 parties en volume de SO^4H^2, de 3 parties d'AzO^3H et de 1 partie d'eau. Quand la réaction qui se produit commence à diminuer, on évapore presque à sec. On refroidit, et on remplit la capsule avec de l'eau froide; on agite et on laisse reposer deux à trois minutes. On filtre et on lave à l'eau froide, jusqu'à non-acidité. On introduit le filtre et le précipité dans un vase conique de 300 à 400 cc. et on neutralise le peu d'acide restant par l'ammoniaque.

On met, dans la capsule de porcelaine, 10 à 15 cc. d'acétate d'ammoniaque concentré, rendu acide par l'acide acétique. On ajoute un égal volume d'eau, et on fait bouillir deux à trois minutes, en lavant les parois, de façon à enlever le sulfate de plomb restant. Cette solution est ajoutée dans le vase contenant le précipité, et on fait bouillir le tout, de sept à dix minutes, en agitant fortement. On refroidit ; on neutralise avec l'ammoniaque ; on ajoute 100 cc. de solution titrée de bichromate de potassium; on agite. On filtre dans un vase jaugé d'un demi-litre, en humectant le filtre avec l'ammoniaque diluée ou l'acétate d'ammoniaque. On lave le précipité, autant que possible, dans le vase avec l'eau chaude. On complète et on prélève

100 cc. dans une capsule de porcelaine de 500 cc. pour le titrage. On ajoute 10 à 20 cc. (ou moins si le minerai est riche en plomb) de solution titrée d'acide arsénieux. On rend acide avec SO^4H^2 à 40 pour 100, et on agite, jusqu'à ce que la couleur jaune disparaisse ou que le liquide ait une teinte verdâtre. On doit éviter un grand excès de SO^4H^2. On neutralise avec une solution saturée de bicarbonate de soude et, finalement, on en ajoute un excès de 50 cc. Si la solution est vert foncé, on dilue. On ajoute enfin de l'empois d'amidon, et on titre avec une solution titrée d'iode. P. T.

Nouveau procédé de dosage titrimétrique des combinaisons d'iode solubles. — M. E. RIEGLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1896, p. 305). — La méthode consiste en la séparation de l'iode de l'iodure au moyen de l'acide iodique. On agite avec l'éther de pétrole pour dissoudre l'iode libre et on titre l'excès d'acide iodique par l'hyposulfite de soude. La réaction est la suivante :

$$6HIO^3 + 5NaI = 5NaIO^3 + 3H^2O + 6I.$$

Les 5/6es de l'iode libre proviennent de l'iodure. D'autre part, on peut déterminer la quantité d'acide iodique nécessaire à la décomposition, puisqu'un atome d'iode libre correspond à une molécule d'acide iodique. On établit la solution d'acide iodique N/10 au moyen de la liqueur d'hyposulfite. En pratique, on procède ainsi : on prend un volume connu de solution d'iodure (qui ne doit pas contenir plus de 1 pour 100 de sel) et on l'additionne d'une quantité égale de solution d'acide iodique N/10. On opère dans un entonnoir à robinet, qui permet, après la réaction, de séparer l'iode libre par l'éther de pétrole. On traite ensuite l'excès d'acide iodique, après addition d'eau amidonnée, en opérant dans un bécher, au moyen de l'hyposulfite. On a alors tous les éléments nécessaires pour calculer la quantité d'iode mise en liberté. C. F.

Titrage du permanganate. — M. H. F. DE JÜPTNER (*Œsterr. Zeits. Berg. und Hüttenw.*, 1896, p. 371). — Pour compléter les études antérieures sur le titrage du permanganate au moyen du fer et de l'acide oxalique, l'auteur traite la question du titrage au moyen de l'eau oxygénée dans le volumètre de Lunge. La méthode présente cet avantage qu'elle n'est pas influencée par la pureté ou l'impureté de la substance. Elle repose sur la réaction :

$$K^2Mn^2O^8 + 5H^2O^2 + 3SO^4H^2 = K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O + O^{10}.$$

La moitié de l'oxygène mis en liberté provient de l'acide permanganique.

Des essais effectués comparativement ont donné en oxygène disponible par cc. dans une même liqueur de permanganate :

1. Titrage à l'acide oxalique 0.0001720.
   — à l'eau oxygénée 0.00017252 à 0.00017245.
2. Titrage à l'acide oxalique 0.0000930.
   — à l'eau oxygénée 0.00009284 à 0.000093912.

C. F.

Dosage des acides du soufre. — M. B. SETLIK (*Chem. Listy.*, 1896, p. 149). — L'auteur traite de la séparation qualitative et quantitative des acides du soufre dans les mélanges. Son procédé repose sur l'action de HCl et du sulfure de sodium.

Les sulfites sont précipités à froid par le chlorure de baryum, en même temps que les sulfates. Les sulfures sont séparés à l'état de sulfure de zinc.

Un mélange d'hyposulfite et de trithionate, par exemple, est analysé de la manière suivante :

On dose l'hyposulfite par titrage direct sur une portion de la solution. Sur une autre partie, on dose SO^4H^2, mis en liberté par HCl ce qui permet de calculer la quantité d'acide trithionique. Si l'on est en présence d'un tétrathionate, on fait bouillir une partie de la matière avec du sulfure de sodium ; on pèse le soufre mis en liberté et on en déduit la teneur en tétrathionate. Une autre portion est traitée par HCl, et, de la totalité de l'acide sulfurique, on soustrait la quantité correspondant à l'acide tétrathionique trouvé. De la différence on calcule l'acide trithionique.

La séparation quantitative des hyposulfites et des sulfites se fait ainsi : on titre d'abord avec la liqueur d'iode. On traite par HCl une autre partie et on pèse le soufre, qui donne l'hyposulfite. On soustrait de la liqueur d'iode employée la quantité correspondant à l'hyposulfite, et on a celle qui correspond au sulfite, ce qui permet de le calculer. C. F.

Solubilité du sulfure de bismuth dans le sulfure de sodium. — M. THOMAS B. STILLMANN (*Journ. of. Amer. Chem. Soc.*, 1896, p. 683). — L'emploi du sulfure de sodium, dans la séparation du plomb, du cuivre et du bismuth, d'avec l'antimoine, l'arsenic et l'étain est absolument général.

Cette méthode repose sur l'insolubilité des premiers de ces sulfures et sur la solubilité des derniers dans le sulfure de so-

dium. Ce procédé est souvent employé pour l'analyse de différents alliages contenant du plomb, de l'étain, de l'antimoine, etc.

L'auteur, ayant eu un semblable alliage à analyser, après l'avoir dissous dans H Cl, additionné de quelques gouttes d'AzO^3H, neutralisa l'acide par la soude, ajouta une solution de sulfure de sodium (D=1.06), puis chauffa vingt minutes.

La solution fut filtrée, et le filtrat fut examiné pour étain et antimoine.

Le précipité contenait du cuivre et du plomb, mais pas de bismuth. La petite quantité de ce métal, qui était présente, s'était dissoute dans le sulfure de sodium.

L'auteur a fait des expériences de contrôle, qui ont confirmé pleinement le fait que le sulfure de bismuth, en petite quantité, se dissout dans le sulfure de sodium. Par exemple, dans l'analyse du *magnolia metal*, contenant environ :

18 pour 100 de plomb,
15 — d'antimoine,
4.75 — d'étain,
et 0.25 — de bismuth;

tout le sulfure de bismuth passe en solution.

Sur une prise d'essai de 1 gramme d'alliage, contenant 3 pour 100 de bismuth, ce dernier passe entièrement en solution.

P. T.

Analyse des tartres commerciaux. — M. A. ALLEN (*Analyst*, juillet 1896, p. 174). — L'auteur a étudié les crèmes de tartre préparées par le procédé à l'acide sulfurique et a remarqué que : 1° leur acidité peut être due au bitartrate de potasse ou au bisulfate de potasse ; 2° que les sels neutres qui peuvent s'y rencontrer sont : le tartrate de chaux, le sulfate neutre de potasse, le sulfate de chaux ou le tartrate neutre de potasse. Ce dernier, cependant, se rencontre plus spécialement dans les crèmes de tartre préparées par l'ancien procédé, et est tout à fait rare dans celles obtenues par le nouveau.

Si l'on calcine les crèmes de tartre, on obtient les changements suivants :

Le bitartrate de potasse est transformé en carbonate de potasse, et 1 gr. de bitartrate calciné neutralise exactement 1 gr. de bitartrate non calciné.

Le sulfate acide de potasse, en présence du carbonate de potasse, donne

$$2\,KHSO^4 + K^2CO^3 = 2\,K^2SO^4 + H^2O + CO^2$$

Cette réaction s'opère pendant la calcination. Le bisulfate de potasse présent dans la crème de tartre diminue donc l'alcalinité des cendres, et, si l'échantillon contient du bisulfate et du bitar-

trate de potasse en proportions équivalentes, les cendres ne sont plus alcalines après la calcination.

Le tartrate de chaux, par la calcination, se transforme en carbonate de chaux, mais son insolubilité dans l'eau permet sa séparation.

Le sulfate neutre de potasse ne subit aucune transformation à la calcination.

Le sulfate de chaux est dans le même cas, mais, en contact avec le carbonate de potasse (produit par la décomposition du bitartrate de potasse), on a

$$CaSO^4 + K^2CO^3 = CaCO^3 + K^2SO^4$$

Le sulfate de chaux réduit donc aussi l'alcalinité des cendres solubles dans l'eau.

Le tartrate neutre de potasse donne du carbonate de potasse, et l'alcalinité des cendres est supérieure à celle produite par un même poids de bitartrate de potasse.

D'après ces considérations, un échantillon de crème de tartre, ne contenant ni acide sulfurique, ni acide tartrique libres, mais simplement des sulfates neutres de potasse et de chaux et du bitartrate de potasse, neutralise, avant sa calcination, un volume d'alcali titré équivalant à la même quantité d'acide nécessaire pour produire la neutralisation des cendres totales après calcination.

S'il existe du sulfate acide de potasse, l'acidité de l'échantillon primitif est supérieure à l'alcalinité des cendres ; si, au contraire, il y a du tartrate de chaux, l'acidité primitive est plus faible que l'alcalinité des cendres totales.

L'auteur propose, pour l'analyse des crèmes de tartre, la marche suivante :

1° Dissoudre 1 gr. 881 de l'échantillon dans l'eau chaude et titrer avec une solution N/10 d'alcali en présence de phénolphtaléine. Dans le cas d'une crème de tartre exempte de bisulfate de potasse et d'acide tartrique, chaque cc. d'alcali représente 1 pour 100 de bitartrate de potasse dans l'échantillon.

2° Calciner 1 gr. 881 de l'échantillon au rouge sombre, pendant dix minutes, sans brûler le charbon, et traiter ensuite le résidu avec l'eau bouillante, filtrer et laver le résidu insoluble.

Le filtrat est ensuite titré avec HCl N/10 en présence de méthylorange. Si l'échantillon est pur, la quantité d'acide nécessaire pour obtenir la neutralisation est équivalente à la quantité d'alcali qui a été nécessaire dans le premier titrage (1°).

Dans le cas d'une différence, chaque cc. d'écart peut représenter 0.6 pour 100 de tartrate neutre de potasse, 0.36 pour 100 de sulfate de chaux ou 0.71 pour 100 de bisulfate de potasse. En précipitant le liquide par le chlorure de baryum, le poids de sulfate

de baryte trouvé donne la proportion de sulfate de potasse ou de sulfate de chaux.

Le résidu insoluble de la calcination est dissous dans 20 cc. d'acide N/10 et l'excès d'acide est titré avec une solution N/10 d'alcali. La différence donne directement la chaux contenue dans l'échantillon. Chaque cc. d'acide employé correspond à 0.5 pour 100 de tartrate de chaux. H. C.

Composition du blanc d'œuf. — M. A PANORMOFF (*Journal de la Société physico-chimique russe*, 1896, p. 614). — L'auteur avait pour but l'étude de l'albumine cristallisable retirée du blanc d'œuf. Il a employé la méthode des cristallisations fractionnées pour séparer les différents individus chimiques pouvant constituer le blanc d'œuf. N'a été considéré comme individu chimique que le corps dont la rotation spécifique n'était plus modifiée par plusieurs cristallisations successives. L'auteur est généralement arrivé à ce résultat après cinq cristallisations fractionnées. Le pouvoir rotatoire spécifique d'une albumine de ce genre égale — 23° 6. Les acides-albumines, préparés au moyen de cette albumine pure, se comportent, vis-à-vis des dissolvants tels que l'eau, l'alcool et l'éther, de la même façon que les acides-albumines obtenus avec le blanc d'œuf entier et ne se distinguent de ces derniers que par leur rotation spécifique. L'auteur, en comparant les rotations spécifiques et les compositions centésimales des acides-albumines provenant de l'albumine cristallisable pure et du blanc d'œuf entier, arrive à la conclusion que le blanc d'œuf est constitué par plusieurs albumines. F. S.

Réactions du benzonaphtol. — M. le docteur A. CHRISTMANOS (*Chem. Zeit.*, 1896, p. 583). — Le benzonaphtol, préparé au moyen de l'acide β, est fréquemment employé à la place du β naphtol; aussi, est-il bon de faire connaître les réactions caractéristiques de son identité et de sa pureté.

1° On dissout un peu de benzonaphtol dans trois fois autant de SO^4H^2 concentré. Il se produit à froid, au bout de quelque temps, une coloration jaune clair. L'échauffement accélère la dissolution et donne, tout d'abord, une coloration plus foncée; puis, vers 200 degrés, une coloration rouge violet foncée sale en même temps qu'une fluorescence verte. La fluorescence persiste encore après dilution. Par refroidissement, le mélange s'épaissit et donne de petites écailles cristallines, qui se dissolvent par échauffement.

La solution sulfurique obtenue à chaud, étant fortement étendue d'eau, puis sursaturée par l'ammoniaque, donne une fluorescence très vive, de couleur bleu verdâtre, rappelant la fluores-

céine ou l'esculine. Cette fluorescence se manifeste avec de très faibles traces de benzonaphtol et est absolument caractéristique.

2° On fait bouillir du benzonaphtol avec de la lessive de soude. On obtient ainsi une solution plus ou moins trouble, que l'on étend de beaucoup d'eau et que l'on sursature avec HCl. Il se forme au bout de quelque temps, pendant le refroidissement, une coloration rose très visible. Quelques gouttes d'AzO^3H accélèrent l'apparition de la coloration et la rendent légèrement rouge cerise. S'il reste quelques particules de benzonaphtol non dissoutes, elles se colorent en rouge cerise intense. C. F.

BIBLIOGRAPHIE

Alimentos y Bebidas ; *Investigacion de sus alteraciones y falsificaciones* (Aliments et Boissons ; recherche de leurs altérations et falsifications), par le docteur Chicote, directeur du laboratoire de Saint-Sébastien (Espagne), avec une introduction par le docteur Calderon, professeur de chimie biologique à l'Université de Madrid. — 1 vol. in 8° de 735 pages (Ricardo Fé, éditeur, à Madrid). — *Prix* 15 francs. — Le laboratoire d'expertises de Saint-Sébastien figure en première ligne, non seulement parmi ceux de l'Espagne, mais aussi de l'étranger, par sa parfaite installation et l'entretien dont il est l'objet ; aussi, la municipalité de cette ville peut-elle être fière d'avoir créé un aussi beau centre scientifique, à la tête duquel se trouve le docteur Chicote.

Le volume qu'il publie actuellement est une exposition claire, méthodique et complète des méthodes employées pour l'analyse des matières alimentaires et la recherche de leurs falsifications.

Il est illustré par un grand nombre de figures, qui représentent les appareils employés dans ce but, ainsi que de tableaux fort utiles aux personnes s'occupant de ces expertises.

L'auteur ne s'y attarde pas à des considérations générales et il reste le plus possible sur le terrain de la chimie pratique.

Voici l'indication des matières étudiées successivement dans les dix chapitres du volume :

I. Les eaux potables. — II. Le vin, le cidre, la bière. — III. L'alcool, les eaux-de-vie, les liqueurs. — IV. Le lait, les laits concentrés, la crème, le fromage, le beurre. — V. Les graisses, saindoux, huiles. — VI. Les céréales et farines : le pain, les pâtes alimentaires. — VII. Le café, le thé, le cacao et le chocolat. — VIII. Les sucres, le miel, les sirops, les produits de la pâtisserie, la saccharimétrie. — IX. Les vinaigres, sels, épices et les condiments. — X. Les conserves alimentaires.

En résumé, au point de vue spécial de la chimie des aliments et des boissons, ainsi que de leurs altérations et falsifications, ce livre renferme une foule de méthodes analytiques employées en France et à l'étranger, et des documents très importants. Il aura sa place toute marquée dans les laboratoires et rendra également des services à tous ceux qui, sans être chimistes, ne peuvent cependant rester complètement étrangers à la chimie. V. de L.

Étude sur la digestibilité du beurre de coco et du beurre de vache, par M. le Dr Bourot et M. Ferd. Jean. — Les auteurs ont fait absorber au même sujet, successivement, du beurre de coco et du beurre de vache. Chacune des périodes a été de six jours et la quantité de beurre absorbé de 475 gr. La digestibilité du beurre de coco a été trouvée égale à 97 pour 100, et celle du beurre de vache à 95.8 pour 100.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès de chimie appliquée de Paris (*Suite*).

Section X. — Électrochimie

Les membres de la section X ont tenu trois séances. Le Bureau était ainsi constitué : M. Moissan, président; MM. d'Arsonval, Monier, Gall et Charpy, vice-présidents; MM. Gosselin et Minet, secrétaires.

Les communications suivantes ont été faites :

Considération générale sur les applications de l'électrochimie par M. Adolphe Minet, où l'orateur fait ressortir les progrès réalisés en électrochimie depuis dix ans. A côté des perfectionnements apportés aux procédés connus : galvanoplastie, affinage des métaux, il cite les nouveaux procédés de l'électrolyse des dissolutions : cuivrage de l'aluminium, par MM. Margot et Neesen; zingage électrique, fabrication de la céruse par Brown; électrolyse du chlorure de sodium par Blein.

Mais, suivant M. Minet, c'est à l'électrolyse par fusion que l'on doit la grande extension de l'électrochimie; c'est elle qui a donné naissance à l'électrométallurgie de l'aluminium, du magnésium, du sodium, du lithium, du silicium.

Les phénomènes électrothermiques, obtenus avec le four électrique dont M. Moissan a tiré un si brillant parti, viennent compléter les recherches précédentes et assurent un grand avenir à la chimie des hautes températures.

Sur quelques appareils de chauffage, par M. Charpy. — Communication fort intéressante, dans laquelle M. Charpy a décrit les appareils dans lesquels il a su utiliser pour le mieux la chaleur développée par le courant.

Les fours électriques, par M. Moissan. — Tout le monde connaît les belles expériences que l'illustre savant, président de la section X, a su mener à bonne fin avec le four électrique. M. Moissan a pu fondre les métaux les plus réfractaires; produire les métaux comme le chrome, tungstène, molybdène, titane; et les carbures de calcium, lithium, cérium, uranium.

Communication de M. Thomassi sur la désargentation du plomb argentifère.

Communication de M. Hulin sur l'électrolyse des chlorures, au moyen de la fusion ignée.

Éleclrolyse, par M. Peyrusson. — Communication dans laquelle l'auteur décrit un nouvel électrolyseur très ingénieux, caractérisé par la forme hélicoïdale des électrodes, et qui permet d'obtenir facilement tous les effets si multiples que produit l'électrolyse des liquides.

Préparation du carbure de calcium, par MM. Bullier et Korda.

Les rapports très documentés de M. Hubou, sur les applications multiples de l'acétylène, et de M. de Brévans, sur l'éclairage par l'acétylène, sont venus compléter heureusement les deux communications précédentes.

M. Guntz a envoyé *sur l'électrométallurgie du lithium* un résumé de ses beaux travaux. Il a décrit un procédé pratique et peu couteux de production du lithium métallique, dont le prix atteignait encore, l'an dernier, le chiffre élevé de 30 francs le gramme. (*A suivre.*)

Liste des brevets d'invention relatifs à la Chimie, demandés en France, du 20 mai 1896 au 9 juin 1896 (1).

256.663. — 26 mai 1896. — **Fischer.** — Procédé pour la préparation d'acides uriques tetraalcoylés en alcoylant par voie sèche les acides α dialcoyluriques.

256 664. — 26 mai 1896. — **Fischer.** — Procédé pour la préparation de dérivés de la xanthine en partant des acides uriques alcoylés.

256.665. — 26 mai 1896. — **Fischer.** — Procédé pour la préparation par voie humide des acides alcoylés.

256.872. — 2 juin 1896. — **Hargreaves.** — Perfectionnements apportés à la fabrication des chlorates, ainsi qu'aux appareils employés à cet effet.

257.050. — 8 juin. 1896. — **Hampe et Schnabel.** — Perfectionnements dans la fabrication de l'oxyde de zinc.

257.073. — 9 juin 1896. — **Pvräk.** — Nouvel appareil pour la fabrication de l'acide sulfureux ou autres produits servant à la saturation des liquides par la combustion de soufre ou autres matières.

(1) Communication de MM. Marillier et Robelet, Office international pour l'obtention des brevets d'invention en France et à l'étranger, 42, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Le Gérant : C. CRINON.

8494. — Paris. Impr. Éd. Durux, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'alcool éthylique dans des solutions très diluées (1);

Par M. NICLOUX.

Ce procédé de dosage repose sur la réaction suivante : si, dans une solution très diluée d'alcool, 1/500 à 1/3,000, on ajoute une solution de bichromate de potasse étendue, puis de l'acide sulfurique, l'alcool est oxydé et le bichromate passe à l'état de sel de chrome. Si le bichromate n'est pas en excès, la solution est vert bleuâtre, couleur du sulfate de sesquioxyde de chrome étendu; si, au contraire, il est en très petit excès, la solution est vert jaunâtre. Le différence des deux teintes est très facile à apprécier.

Mode opératoire. — On commence par préparer des mélanges titrés d'alcool et d'eau dans les proportions :

1/500 1/666 1/1,000 1/1,500 1/2,000 1/3,000

A cet effet, on prend successivement 20 cc., 15 cc., 10 cc., etc., d'alcool à 10 pour 100 et on fait un litre.

On fait, d'autre part, une solution de 20 gr. par litre de bichromate de potasse cristallisé et pur.

Dans des tubes à essais, on met 5 cc. de chacune des solutions; on ajoute du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique concentré et pur (2 à 3 cc.), qui facilite la réaction par l'énorme quantité de chaleur qu'il dégage avec l'eau. On reconnaît alors que pour :

5 cc. de la solution au 1/500 (0 cc. 002 d'alcool absolu par cc.), il faut 2 cc. de la solution de bichromate;

5 cc. de la solution au 1/666 (0 cc. 0015 d'alcool absolu par cc.), il faut 1 cc. 5 de la solution de bichromate;

5 cc. de la solution au 1/1,000 (0 cc. 001 d'alcool absolu par cc.), il faut 1 cc. de la solution de bichromate, etc.,

et que ces nombres sont proportionnels.

Dans tous ces tubes, les solutions sont vert jaunâtre, indiquant ainsi le petit excès de bichromate.

Elles sont vert bleuâtre

Pour	la solution au	1/500	avec	1	cc. 9	de bichromate.
—	—	1/666	avec	1	4	—
—	—	1/1000	avec	0	9	—

etc.

Chacun des six mélanges titrés fournit ainsi deux tubes, l'un vert bleuâtre, très près du bleu, qui ne contient pas de bichro-

(1) Travail fait au Laboratoire de physiologie générale du Muséum.

mate en excès, l'autre, vert jaunâtre à très petit excès de bichromate.

Ces douze tubes vont servir de témoins pour le dosage.

Dosage. — On prend 5 cc. de la solution à doser; on y ajoute 2 cc. de bichromate, puis 2 à 3 cc. d'acide sulfurique concentré et pur. Si le bichromate est en excès, on est dans les conditions de dilution indiquée; sinon, on étend la solution primitive de manière à la ramener dans les limites 1/500 à 1/3,000 et de préférence dans le voisinage des proportions 1/666 à 1/1,000. On répète alors la réaction autant de fois qu'il est nécessaire (toujours avec 5 cc.), pour obtenir la coloration vert jaunâtre qui caractérise un petit excès de bichromate, et on la compare à celle du tube témoin pour lequel la proportion de bichromate est la plus voisine.

Soit n le nombre de cc. de bichromate employé.

Comme, dans les mêmes conditions, 5 cc. de la solution au 1/1,000 demandent 1 cc. de bichromate, on aura :

$$\text{Alcool absolu par cc. de la solution} = \frac{n}{1,000}.$$

Degré d'exactitude. — Entre 1/500 et 1/1.000, le 1/10 de cc. de la solution de bichromate fait nettement virer au jaune la solution vert bleu du sel de chrome. Entre 1/1,000 et 1/3.000, le 1/20 de cc. suffit.

L'erreur absolue maxima, pour le premier cas, est de 1/10 de millimètre cube; pour le deuxième cas, de 1/20 de millimètre cube.

Ajoutons, pour terminer, que la méthode est très rapide et qu'elle ne nécessite qu'une petite quantité de liquide : 25 à 30 cc.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Réactions colorées de la brucine et recherche de l'azote nitreux en présence des sulfites. — M. PICHARD (*Comptes rendus*, octobre 1896, p. 590). — La coloration de la brucine par HCl, en présence d'un nitrite, est d'une sensibilité analogue à celle des procédés de Griess, Tromsdorff et Piccini, indiqués pour la recherche de l'azote nitreux, et permet d'en déceler 1/640,000 ; dans les mêmes conditions, il ne se produit rien avec un nitrate.

Le chlore et les hypochlorites, sans action sur la brucine, colorent en vermillon les solutions de certains de ses sels, principalement le sulfate : la présence d'un sulfite diminue la sensibilité des procédés de recherche de l'azote nitreux. Après avoir constaté la présence des sulfures et sulfites, on aura recours, pour la

recherche de l'azote nitreux, à la réaction de la brucine avec HCl.

Dans une goutte de liqueur mélangée avec une goutte de HCl pur, on laisse tomber quelques parcelles de brucine; après cinq minutes au plus, l'apparition d'une teinte variant du rouge vermillon au jaune clair, indiquera la présence de l'azote nitreux.

X. R.

Procédé rapide de dosage de l'alcaptone dans l'urine. — M. G. DENIGÈS (*Bull. Soc. pharm. de Bordeaux*, octobre 1896, p. 301). — L'alcaptonurie est caractérisée par des urines sensiblement inactives sur la lumière polarisée, ne subissant pas la fermentation alcoolique, présentant une certaine résistance à la pullulation bactérienne, mais fortement réductrices à la liqueur de Fehling et brunissant rapidement quand on les traite par les alcalis caustiques.

Le principe actif de ces urines est une substance jaunâtre, amorphe, nommée alcaptone par Bœdecker en 1859, mais qui, d'après Volkow et Baumann (1891), ne serait autre que l'acide homogentisique, homologue de l'acide gentisique retiré de la gentiane.

L'auteur, ayant rencontré récemment un cas extrêmement net d'alcaptonurie, a pu en faire une étude complète. L'urine présentait les caractères précédemment cités, et son pouvoir réducteur correspondait à une proportion de glucose variant de 40 à 70 gr., suivant le régime; elle réduisait également le nitrate d'argent ammoniacal à froid. M. Denigès a tenté l'extraction de la substance active de cette urine par épuisement avec de l'éther, traitement à l'acétate de plomb et cristallisations successives. Il a obtenu des aiguilles cristallines brillantes, répondant à la composition et aux caractères de l'homogentisate de plomb.

L'auteur a appliqué avec succès sa méthode cyanimétrique au dosage de cet acide. Il opère de la manière suivante :

Dans un matras jaugé de 50 cc., on met 10 cc. d'urine filtrée; on ajoute 10 cc. d'ammoniaque et 20 cc. de nitrate d'argent N/10, puis on laisse reposer cinq minutes. La réduction achevée, on ajoute 5 gouttes d'une solution de chlorure de calcium à 10 pour 100 et 1/2 cc. de solution de carbonate d'ammoniaque pour englober l'argent réduit dans un précipité de carbonate de chaux; on complète les 50 cc. et on filtre.

A 25 cc. du liquide filtré, on ajoute 5 cc. d'ammoniaque, 50 cc. d'eau, 10 cc. d'une solution de cyanure de potassium équivalente au nitrate d'argent N/10 et 5 gouttes d'iodure de potassium à 20 pour 100.

On verse goutte à goutte le nitrate d'argent N/10, jusqu'à opa-

lescence persistante. Soit n le nombre de cc. de solution d'argent employée; la dose x d'alcaptone, contenue dans un litre d'urine, sera donnée par la formule :

$$x = n \times 0.0042 \times 200 = n \times 0.84.$$

En effet, 1 molécule d'acide homogentisique desséché réduit 4 atomes d'argent, d'où l'on déduit que 1 molécule d'azotate d'argent est réduite par 42 gr. d'acide; par suite 1 cc. de nitrate d'argent N/10 correspond à 0 gr. 0042 de ce composé.

Ce mode de dosage est rapide, facile à pratiquer et donne de bons résultats; l'auteur a trouvé $x = 3$ gr. 78 pour une urine accusant au Fehling une quarantaine de gr. de glucose, ce qui correspond, pour l'acide homogentisique, à un pouvoir réducteur 9 ou 10 fois plus considérable que le sucre de diabète. X. R.

Etude du maté. — M. MACQUAIRE (*Journal de pharmacie et de chimie,* 15 octobre 1896, p. 346). — L'auteur étudie l'action de l'eau sur le maté qui, desséché à 100 degrés et grossièrement pulvérisé, est traité par l'eau bouillante dans un appareil spécial à lixiviation continue. Le passage de 28 litres d'eau sur 20 gr. de maté, ayant séjourné soixante-six à soixante-sept heures par fractions de vingt minutes, lui a enlevé plus de la moitié de son poids de principes solubles. Le maté cède difficilement à l'eau chaude ses principes solubles, et on observe que les premières infusions en enlèvent la majeure partie : c'est ainsi qu'après le cinquième passage, 34.89 pour 100 sur 52.145 pour 100 ont été enlevés. Le premier liquide recueilli renferme la presque totalité de l'alcaloïde, le second des traces et le troisième plus du tout. Il en est de même du tannin. Les résidus successifs sont constitués par des résines peu solubles dans l'eau, très solubles dans le chloroforme et l'éther. Ces résines paraissent constituées par plusieurs corps faisant fonction d'acides.

Pour doser la caféine dans le maté, l'auteur s'est arrêté au procédé suivant : il prépare d'abord un extrait aqueux, qu'il obtient en faisant évaporer le liquide résultant de la lixiviation du maté par l'eau distillée; cet extrait est additionné d'un excès d'ammoniaque; la liqueur obtenue est agitée à trois reprises avec du chloroforme dans un entonnoir à séparation. Les solutions chloroformiques réunies sont évaporées, et le résidu est repris par SO^4H^2 à 10 pour 100; la solution acide, filtrée, est évaporée à sec; ce dernier résidu est traité par le chloroforme, qui, par évaporation, abandonne la caféine pure. Par cette méthode, l'auteur a obtenu 8 gr. 75 de caféine par kilogr. de maté, tandis que les autres procédés lui ont donné : 0 gr. 400, 0 gr. 750, 1 gr. 900, 6 gr. 05, 6 gr. 44 et 7 gr. 70, avec le même maté.

Afin de voir si l'alcaloïde retiré du maté était bien de la caféine et pour constater qu'il n'y avait qu'un seul alcaloïde, les déterminations suivantes ont été effectuées :

1° Les résidus alcooliques de plusieurs échantillons de maté de provenances différentes ont été réunis et le produit purifié par des traitements à l'eau distillée, puis au chloroforme, en présence de noir animal; le corps blanc, enfin obtenu, a été soumis à deux cristallisations fractionnées dans le chloroforme.

Les cristaux provenant de ces deux cristallisations fondent exactement au même point, compris entre 233 et 234 degrés, ce qui correspond au point de fusion de la caféine; l'alcaloïde se sublime en partie avant d'avoir atteint le point de fusion. On voit donc que l'alcaloïde du maté est de la caféine, et que c'est le seul.

2° La réaction colorée, indiquée par le Codex, sur la caféine du commerce est identique à celle obtenue avec l'alcaloïde du maté.

L'action de l'acide azotique nitreux donne des résultats moins nets que l'eau bromée; ce dernier réactif laisse un résidu d'une belle couleur rouge orangé, se dissolvant dans l'ammoniaque, en donnant une liqueur violette.

3° Le brome, ajouté en excès dans une solution chloroformique de caféine, donne naissance à un précipité amorphe, de couleur orangé, et soluble dans l'eau; la même réaction a eu lieu avec l'alcaloïde du maté. X. R.

Analyse d'un faux café torréfié. — M. MALJEAN (*Journal de pharmacie et de chimie*, 15 octobre 1896, p. 352). — Les grains de ce café, vendus sous le nom de « grains torréfiés », ont une couleur marron et un aspect lustré, rappelant le café ordinaire.

De consistance très dure, leur forme générale est celle du vrai café, mais en diffère cependant sous certains rapports. C'est ainsi que leur contour est sinueux, bossué et présente parfois des bavures provenant des moules qui ont servi à leur fabrication. Le sillon n'occupe pas la partie médiane de la face ventrale du grain factice ; large à sa base, il se rétrécit vers l'intérieur et n'atteint pas les deux extrémités du grain. Ces anomalies s'observent facilement par un examen comparatif avec du vrai café, mais les différences constatées s'atténuent sensiblement quand on est en présence d'un mélange de ce faux café avec du vrai ; on peut cependant déceler la fraude en projetant une petite quantité du mélange dans l'eau; les vrais grains restent à la surface, tandis que les faux, qui sont plus denses, tombent au fond.

Bouilli dans l'eau, pendant une demi-heure, le faux café se ramollit un peu, mais ne se désagrège pas ; mis en contact avec la lessive de soude, il se gonfle et se réduit en bouillie au bout de quelques heures, ce qui n'a pas lieu avec le vrai café.

L'examen microscopique ne décèle ni les cellules fusiformes provenant de l'enveloppe de la graine, ni les larges parois cellulaires de l'albumen du fruit du caféier. On y rencontre des grains amylacés appartenant au blé et aux légumineuses, des débris d'enveloppes ou son. A la calcination, ces faux grains donnent l'odeur de la farine brûlée.

L'analyse de ce faux café a donné, pour 100 parties de matières normales :

Eau		10.00
Matières grasses		1.90
— azotées		13.12
Extrait aqueux sec : 20.25	sucre	1.87
	gomme	5.20
	tannin	0.18
	extractif soluble	13.00
Amidon		47.63
Caféine		0.00
Cellulose		3.70
Cendres		3.40
		100.00

Les cendres sont neutres et contiennent	partie soluble dans l'eau	10.30
	— insoluble	89.70
	acide phosphorique	23.81
	chlorure de sodium	0.20
	silice	14.70

Ces faux grains de café ne sont donc qu'un mélange intime de basses farines, de son et d'un tourteau étranger de peu de valeur, le tout torréfié et agglutiné, au moyen de gomme ou de dextrine, dans des moules spéciaux. X. R.

REVUE DES PUBLICATIONS ÉTRANGÈRES

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique ou de la baryte. — M. JAMES EDMUNDS (*Chemical News*, 1896, p. 187). — Ce dosage est très rapide, et les solutions nécessaires sont les suivantes : 1° nitrate de baryte, N/10 et N/100 ; 2° chromate de potasse, N/10 et N/100 ; 3° nitrate d'argent, N/10 et N/100 ; 4° chlorure de sodium, N/10 et N/100.

Ces réactifs sont préparés au moyen des sels anhydres que

l'on trouve généralement très purs dans le commerce ; leurs solutions titrées se conservent très bien.

Procédé analytique. — Ce procédé s'applique spécialement au dosage de SO^4H^2 dans les eaux ordinaires, et la marche est la suivante : 70 cc. de l'eau à analyser sont mesurés et placés dans une fiole de 200 cc. environ. 10 cc. de chaque solution N/10 sont successivement ajoutés dans l'ordre suivant : le nitrate de baryte, le chromate de potasse ; ensuite, et en dernier lieu, le nitrate d'argent ; le mélange est vigoureusement agité pendant une minute après l'addition de chaque réactif. On filtre une partie du liquide et on en prend une partie aliquote : soit 20 cc. On y ajoute une quantité exactement déterminée de solution N/10 de chlorure de sodium, de façon que cette dernière soit en léger excès ; on colore par quelques gouttes de chromate de potasse et on titre l'excès de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent N/100, ajoutée, goutte à goutte, jusqu'à ce que la réaction finale indiquée par le chromate soit atteinte.

Le chlorure de sodium employé, diminué de l'excès trouvé par l'essai au nitrate d'argent N/100, donne la quantité de nitrate d'argent qui se trouvait en liberté dans le liquide ; cette quantité, soustraite de la quantité totale ajoutée en premier, donne l'argent qui a été précipité ; celui-ci est équivalent à SO^4H^2.

Pour doser la baryte, on emploie la même marche, en se servant, au début, d'une solution titrée de sulfate de potasse N/10 ou N/100.

Remarque. — Dans quelques cas, les liquides sur lesquels on doit faire le dosage de SO^4H^2 peuvent contenir :

1° De l'acide phosphorique ou d'autres acides précipitant par le sel de baryum ; l'élimination peut se faire en traitant le liquide par un lait de chaux en léger excès, en faisant bouillir, puis en faisant passer un courant de CO^2, et filtrant ;

2° Des composés du plomb, qui doivent être éliminés ;

3° Des alcaloïdes et autres précipitants de l'argent, qui sont déterminés par une solution titrée de nitrate d'argent ;

4° De l'acide carbonique, qui peut être éliminé par ébullition.

L'alcalinité ou l'acidité peuvent être corrigées, soit par une solution titrée de soude N/10, soit par une solution titrée d'acide acétique.

H. C.

Titrage de la liqueur d'hyposulfite au moyen de l'acide iodique. — M. E. RIEGLER (*Zeits. f. analyt. Chemie*, 1896, p. 308). — L'auteur emploie une solution N/10 d'acide iodique absolument pur, desséché sur SO^4H^2, comme étalon. Avec la solution d'hyposulfite, il se produit la réaction suivante :

$$6Na^2S^2O^3 + 6HIO^3 = 3Na^2S^4O^6 + 5NaIO^3 + NaI + 3H^2O.$$

Une molécule d'acide iodique correspond, par conséquent, à une molécule d'hyposulfite de soude.

Comme indicateur, on emploie l'empois d'amidon, qui vire au bleu dès qu'une goutte d'acide iodique se trouve ajoutée en excès. C. F.

Analyse du gaz d'éclairage. — MM. JAUBERT, DUSSAUD et MÉTRAL (*Bull. Soc. Chim.*, 5 juillet 1896, p. 879, d'après *Arch. des sciences phys. et nat. de Genève*, 3e série, p. 34). — La méthode suivante a été appliquée à quatre analyses du gaz d'éclairage de Genève, de manière à avoir une moyenne générale et des résultats comparables.

Le gaz d'éclairage, débarrassé de l'hydrogène sulfuré par l'acétate de plomb, a été renfermé dans un gazomètre exactement jaugé.

L'analyse de ce gaz purifié a décelé quelques millièmes d'acétylène :

1° L'acide carbonique a été absorbé en faisant barboter un nombre déterminé de litres de gaz dans de la potasse caustique pure ;

2° L'oxyde de carbone et la faible quantité d'acétylène ont été absorbés par le chlorure cuivreux ammoniacal ;

3° L'éthylène a été absorbé par le brome à la lumière diffuse ; l'acide sulfurique a conduit aux mêmes résultats ;

4° L'hydrogène, le méthane et l'azote ont été dosés par la méthode eudiométrique, en faisant détoner le mélange en présence d'excès d'oxygène, absorbant l'acide carbonique par la potasse et le reste de l'oxygène par l'acide pyrogallique.

Le tableau suivant donne les moyennes de cette série d'analyses :

	Volume en mètres cubes — M³	Poids —	Chaleur dégagée par chaque gaz dans 1 m³ — Cal.
Éthylène	0.03	0.0383	453
Méthane	0.44	0.3150	4124.8
Oxyde de carbone .	0.06	0.0744	
Acide carbonique .	0.02	0.0400	
Hydrogène	0.45	0.0405	1575.7
	1.00		6153.5

La moyenne de la densité du gaz d'éclairage de Genève a été de D = 0.36 à 15 degrés et à la pression de 760 mm. 1 m³ dégageant 6153 cal. 4, il faut 16 lit. 35 pour dégager 100 cal., mais pratiquement il en faut 29 lit. 1 ; le rendement est donc de 56 pour 100 du rendement théorique. X. R.

Analyse des Baumes et des Résines. — M. E. DIETERICH (*Annal. de Pharm. de Louvain*, juillet 1896, p. 306).

	ACIDES LIBRES (1)	ACIDES ÉTHÉRIFIÉS (1)	INDICE DE SAPONIFICATION TOTAL (1)	OBSERVATIONS
Benjoin de Sumatra	143.78 123.64 139.72 93.75	37.9 37.0 29.4 170.8	181.68 160.64 169.12 264.56	9.36 15.59 13.43 31.91 } pour 100 insoluble dans l'alcool à 90°
Colophane	154.0 à 172.20			Densité à 15° 1.071 à 1.083
Galipot	145.44 à 152.3	9.95 à 13.3	157.16 à 173.86	
Styrax liquide	65.44 à 93.55	127.4 à 147.1	201.06 à 224.75	Perte à 100° = 18.84 à 24.51 Cendres . . = 0.27 à 0.43 Matières solubles dans l'alcool à 90° = 70.14 à 78.53
Térébenthine de Bordeaux	104.72 à 104.81	9.05 à 9.80	113.77 à 114.61	
Térébenthine de Venise	67.2 à 69.03	49.17 à 53.25	118.15 à 120.99	

(1) Exprimés en milligr. de KOH par gr. de substance.

X. R.

Dosage des alcalis dans les substances fixes au feu. — M. Ch. REINHARDT (*Stahl und Eisen*, 1896, p. 448). — 3 gr. de matière finement pulvérisée et desséchée à 100-110 degrés sont placés dans une capsule de platine de 80 mm. de diamètre et 50 mm. de hauteur, avec 10 cc. d'eau, 40 cc. d'acide fluorhydrique fumant et 5 cc. de SO^4H^2 concentré. On couvre la capsule avec un couvercle de platine et l'on chauffe sur l'amiante jusqu'à attaque complète (1/4 à 1/2 heure). On enlève le couvercle et l'on chauffe jusqu'à volatilisation complète de SO^4H^2 (trois heures) en évitant de surchauffer. L'acide borique et la silice se trouvent ainsi volatilisés à l'état de combinaisons fluorées. Le résidu refroidi est repris par 50 cc. d'eau et versé dans un ballon de 300 cc. jaugé. On ajoute quelques gouttes d'acide rosolique; on porte à l'ébullition; on ajoute encore 10 cc. d'ammoniaque à 10 pour 100 (jusqu'à coloration rouge), afin de précipiter l'alumine et le fer, et 3 cc. d'eau oxygénée, qui peroxyde le fer et précipite le manganèse. Après refroidissement, on complète au trait 300 cc. et on prélève 200 cc., soit 2 gr. de substance, que l'on filtre, évapore à sec dans une capsule de platine et calcine au rouge très faible, pour chasser le sulfate d'ammoniaque. Le résidu est dissous dans 10 cc. de HCl, additionné de 20 cc. d'eau, porté à l'ébullition et additionné encore de 10 cc. d'ammoniaque et de 2 cc. d'oxalate d'ammoniaque. Après quelques heures, on filtre, et le filtrat est évaporé et calciné faiblement pour chasser le sel ammoniacal. Le résidu se compose alors des sulfates de magnésie, de potasse et de soude contenus dans 2 gr. de substance primitive. On le dissout dans 200 cc. d'eau et sur 100 cc. = 1 gr.; on dose la magnésie à la manière ordinaire, c'est-à-dire à l'état de phosphate.

Enfin, sur 75 cc. on dose l'acide sulfurique, ce qui permet de calculer la quantité d'alcalis. C. F.

Analyse des farines de seigle et de froment au point de vue des matières grasses. — M le Dr Ed. SPAETH (*Forschungsberichte*, 1896, p. 251). — L'éther de pétrole est le meilleur dissolvant pour le dosage de la matière grasse dans les farines. On agite, dans un long tube, 50 gr. de farine et 150 gr. d'éther de pétrole; puis, l'on passe à l'appareil centrifuge, car la liqueur serait très longue à s'éclaircir complètement. On prélève 50 cc. de liquide clair dans un ballon taré, et on évapore au bain-marie à 60 degrés, en faisant passer un courant d'hydrogène dans le ballon.

Quand le dissolvant est chassé, on chauffe au bain-marie à l'ébullition et on continue le courant d'hydrogène pur et sec pendant encore dix minutes. On arrête alors, et, après refroidis-

sement et séjour pendant une heure sous une cloche avec SO^4H^2, on pèse.

La matière grasse du froment diffère sensiblement de celle du seigle vert; elle peut servir à caractériser la farine dont elle provient, mais l'examen de la matière grasse ne peut permettre de conclure au mélange des deux farines.

Par un échauffement prolongé, de même que pour les autres graisses végétales et animales, l'indice d'iode se trouve influencé et diminue fortement.

La matière grasse de farine vieille et humide possède également un indice d'iode plus faible que celle de la farine normale.

L'auteur a trouvé, dans diverses farines :

	Matière grasse pour 100	Indice d'iode
Froment 00. . . .	0.597 — 0.606	99.02
— 0. . . .	0.6765 — 0.717	106.5 — 106.7
— I. . . .	0.804 — 0.874	107.7
— II. . . .	0.963	112.3
— III. . . .	1.174	114.5
— IV. . . .	1.751	117.1 — 118.9
Issues de froment .	4.024	121.1 — 123.2
Seigle 0	0.39 — 0.42	121.4
— I	0.713 — 1.223	121.9 — 125.5
Issues de seigle . .	2.183	126.3

C. F.

Dosage de l'acide urique dans le guano du Pérou. — MM. STUTZER et A. KARLOWA (*Chem. Zeit.*, 1896, p. 721). — Le guano est échantillonné avec soin et une prise d'essai est pulvérisée. On prélève 1 ou 2 gr., suivant la richesse présumée en azote; on place la matière dans une capsule de porcelaine; on l'humecte d'eau; on acidifie faiblement par H Cl et on évapore au bain-marie jusqu'à expulsion complète de H Cl. Ensuite, on reprend par 100 cc. d'eau contenant 3 gr. de pipérazine dissoute et on fait bouillir environ une minute. On filtre; on sature exactement par H Cl, après addition de 2 gouttes de phtaléine du phénol qui indique le virage, puis on ajoute 10 cc. de HCl à 10 pour 100. Après agitation convenable, on laisse reposer douze heures. L'acide urique se précipite sous forme de petits cristaux; on filtre sur un filtre dont la teneur en azote est connue et est aussi faible que possible, et on lave avec 100 cc. d'eau acidulée par H Cl à 1 pour 100. Le filtre et son contenu servent au dosage de l'azote. On peut calculer alors la quantité d'acide urique (1 azote = 2.994 acide urique).

Les auteurs ont déterminé d'une façon précise la solubilité de l'acide urique dans l'eau de lavage à 1 pour 100 de H Cl, afin de faire la correction correspondant à la quantité dissoute.

L'acide urique pur du commerce se dissout dans le rapport de 1 : 11,890, tandis que l'acide précipité comme ci-dessus, en

présence de pipérazine, ne se dissout que dans le rapport de 1 : 43,478. Encore, sur les 200 cc. de liquide filtré, n'y a-t-il que 100 cc. qui soient saturés. Les 100 cc. d'eau de lavage en contiennent beaucoup moins. En réalité, les auteurs estiment à 3 milligr. la quantité dissoute, laquelle doit être ajoutée au résultat calculé.

Les auteurs ont trouvé, dans un guano du Pérou importé à Hambourg par la « Anglo-continentale-guano-Werke », 27.60 pour 100 d'acide urique, et, dans un autre, 23.82 pour 100.

C. F.

Analyse et examen du thé et de ses falsifications. — M. GUILFORD L. SPENCER (*Bulletin of. U. S. Department of Agriculture*, n° 13). — Ce travail a été fait par l'auteur, avec le concours de M. Euvin E. Ewell, sous la direction de M. H. W. Wiley.

Il comprend deux parties : l'une donnant la description des méthodes employées pour le dosage des divers éléments du thé ; l'autre traitant de la recherche de ses diverses falsifications.

Dosage de la théine. — On introduit 3 gr. de thé pulvérisé dans un vase gradué de 300 cc.; on ajoute 250 cc. d'eau et on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient pendant trente minutes. On ajoute un petit fragment de suif, pour empêcher toute production de mousse. Quand l'ébullition commence, on remplit le vase presque jusqu'au col, et on a soin de maintenir ce niveau constant pendant toute la durée de l'opération. Ensuite on refroidit et on ajoute une solution concentrée d'acétate basique de plomb en quantité suffisante, ordinairement 3 cc. On complète le volume à 300 cc.; on mélange soigneusement et on filtre.

50 cc. du filtrat sont traités par l'hydrogène sulfuré; puis, après précipitation totale du sulfure de plomb, on fait bouillir; on filtre; on lave le précipité sur l'entonnoir avec de l'eau chaude, ou bien on prélève une partie aliquote.

La solution aqueuse est traitée à plusieurs reprises dans un entonnoir à séparation, avec du chloroforme, qui dissout la théine. On recueille ensuite cette solution chloroformique dans un petit flacon taré, et on chasse le chloroforme par distillation. On sèche la théine obtenue à 75 degrés pendant deux heures ; on pèse.

Dosage de l'azote total. — On détermine l'azote dans les feuilles de thé, qui en contiennent une très forte proportion, par une des méthodes connues (chaux sodée, Kjeldahl, etc.).

Dosage de l'azote albuminoïde. — Méthode Stutzer. — On prépare de l'hydrate cuivrique ainsi : on dissout 100 gr. de sulfate de cuivre pur dans 5 litres d'eau, et on ajoute 2 cc. 5 de glycérine; on ajoute une solution diluée de soude caustique, jusqu'à alcalinité; on filtre; on lave le précipité avec de l'eau contenant 5 cc. de glycérine par litre, jusqu'à non-alcalinité. On verse le

précipité dans un mortier, avec de l'eau contenant 10 pour 100 de glycérine. On obtient ainsi une masse gélatineuse, qui peut être mesurée à la pipette. On détermine la quantité d'hydrate de cuivre par cc. de ce mélange. A 1 gr. de thé pulvérisé on ajoute 100 cc. d'eau ; on chauffe à l'ébullition, ou, dans le cas de substances riches en amidon, on chauffe au bain-marie pendant dix minutes; on ajoute ensuite une quantité de la matière gélatineuse ci-dessus mentionnée et contenant 0.7 à 0.8 gr. d'hydrate; on agite soigneusement ; on filtre après refroidissement; on lave à l'eau froide et on met ensuite le filtre et son contenu dans un ballon contenant de l'acide sulfurique concentré. On procède ensuite comme dans la méthode Kjeldahl.

Dosage du tannin. — Se fait par la méthode de Löwenthal, au permanganate de potassium.

Humidité. — On sèche 1 à 2 gr. de thé pulvérisé pendant trois heures à 100 degrés dans une capsule plate.

Cendres totales. — On incinère 2 gr. de thé à aussi basse température que possible.

Cendres solubles et insolubles. — Les cendres totales sont épuisées par l'eau chaude, jusqu'à ce que les matières solubles soient complètement éliminées. On évapore ensuite la solution et on calcine à basse température. On peut doser l'alcalinité des cendres solubles par de l'acide normal décime.

Extrait total. — 2 gr. de thé finement pulvérisé sont épuisés successivement par 7 portions de 50 cc. d'eau bouillante. On réunit les divers liquides; on porte le tout à l'ébullition et on passe à travers un filtre taré. Le résidu épuisé est finalement transféré sur ce filtre, lavé à l'eau bouillante, séché et pesé.

Extrait pendant une demi-heure. — Les conditions de cette expérience doivent être soigneusement suivies, si l'on veut avoir des résultats comparatifs.

On met 1 gr. de feuilles de thé dans un flacon gradué de 300 cc.; on ajoute 100 cc. d'eau distillée froide et un fragment de paraffine. On immerge le flacon pendant une minute ou deux dans de l'eau chauffée à 90 degrés, afin d'amener rapidement la température de son contenu presque à son point d'ébullition. Puis on fait bouillir pendant une demi-heure exactement. Le flacon est en communication avec un réfrigérant à reflux. Après l'ébullition, on refroidit rapidement dans un courant d'eau et on filtre. On prélève une partie aliquote de l'extrait dans une capsule tarée ; on sèche et on pèse.

Le lecteur trouvera, dans le tableau suivant, une série d'analyses de thé de provenances diverses, qui lui permettront, par comparaison, de déceler l'addition dans un échantillon de feuilles épuisées, de feuilles étrangères ou de résidus de thé.

Les chiffres placés à côté du nom de l'échantillon indiquent le prix de la livre.

ANALYSES DE THÉS

Origine.	Prix.	Humidité p. 100.	Cendres totales p. 100.	Cendres solubles p. 100.	Cendres insolubles p. 100.	Rapport des cend. sol. aux cend. tot.	Extrait total p. 100.	Extrait 1/2 heure p. 100.	Tannin p. 100.	Azote p. 100.	Théine p. 100.
Thé vert	2.50	5.52	5.86	3.93	2.03	65.36	52.75	.....	.....	3.83	2.50
Thé noir.	2.50	5.38	6.00	3.54	2.46	59.00	48.98	.....	13.17	3.60	1.09
Gunpowder	6.50	5.72	6.21	4.01	2.20	64.58	50.11	44.02	14.11	4.58	3.01
—	3.75	6.39	5.93	3.54	2.39	59.70	48.28	28.26	6.93	4.37	2.60
—	2.50	6.35	6.87	3.29	3.58	47.89	48.25	34.50	9.05	3.36	1.62
—	5.00	5.05	6.09	4.41	2.68	55.95	52.93	43.54	12.60	4.16	2.22
— (best)	5.00	5.32	6.50	4.61	1.89	70.92	54.36	40.94	12.01	....	1.64
Oolong tea	4.40	5.40	6.63	3.31	3.32	49.92	49.47	.....	12.30	4.06	1.50
—	3.00	8.74	6.08	3.59	2.49	59.15	47.93	39.04	8.00	3.12	1.61
—	2.50	7.40	6.13	2.99	3.14	48.85	49.09	39.42	9.92	3.34	1.55
—	2.50	8.64	5.98	3.09	2.89	51.67	48.51	37.02	10.06	3.38	2.09
Fine-imperial	2.50	6.59	5.99	3.28	2.71	54.67	50.40	39.60	9.79	3.83	1.55
Japon	2.50	8.12	7.69	2.87	4.82	37.33	46.18	34.14	7.03	3.09	2.20
—	2.50	9.58	5.89	3.50	2.39	59.42	49.27	37.54	7.61	4.11	2.31
Old Hyson tea	3.00	8.71	6.21	3.24	2.97	52.18	43.40	33.98	6.71	3.18	1.93
Young Hyson tea	3.00	9.72	5.36	1.66	3.70	31.02	46.44	36.12	10.75	2.91	1.98
Pekoe	4.25	8.49	5.38	2.71	2.67	50.39	53.32	39.98	15.51	3.82	2.06
India et Ceylon tea	3.50	4.84	5.61	3.48	2.13	62.03	47.26	.....	13.67	....	2.15
—	2.50	4.50	5.90	3.51	2.39	59.48	45.56	.....	11.99	....	1.92

Recherche des falsifications du thé.

Coloriage et enrobage du thé. — Les feuilles qui ont été abîmées pendant la fabrication ou qui ont certaines imperfections sont traitées par des mélanges contenant : du bleu de Prusse, de l'indigo, de la plombagine, du gypse, etc.

Les thés consommés par les Chinois ou les Japonais ne subissent jamais ce traitement, tandis que ceux destinés à l'exportation y échappent rarement.

L'enrobage peut se déceler au microscope, où la matière colorante se présente sous forme de petits granules.

Bleu de Prusse. — On le recherche en agitant le thé dans un vase cylindrique en verre, avec de l'eau, et examinant le dépôt, soit au microscope, soit par voie chimique.

Les feuilles de thé, pulvérisées, peuvent être analysées chimiquement, mais il faut, au préalable, précipiter le tannin avec une solution de gélatine, et filtrer à travers du kaolin pulvérisé, après acidulation par l'acide acétique.

Indigo. — Paraît vert bleuté, sous le microscope. Se caractérise par l'action de la soude caustique et par sa coloration en liqueur sulfurique.

Curcuma. — Se présente sous le microscope sous forme de cellules jaunes circulaires caractéristiques, remplies de granules d'amidon de forme particulière. Par addition d'un alcali, la couleur jaune vire au brun, puis disparaît, et les contours des grains d'amidon deviennent visibles.

Plombagine. — Le thé, ainsi falsifié, montre sous le microscope de nombreuses particules brillantes de plombagine.

Gypse. — Peut être isolé et caractérisé en agitant le thé avec de l'eau et analysant le dépôt.

Matières astringentes. — Les thés sont quelquefois mélangés de substances destinées à augmenter leur pouvoir astringent. La méthode de Hager donne de bons résultats pour déceler le cachou.

Mode opératoire. — On fait bouillir un extrait de thé (1 gr. dans 100 cc. d'eau) avec un excès de litharge ; on filtre. A une portion du filtrat, on ajoute du nitrate d'argent. Le cachou, dans ces conditions, donne un précipité jaune floconneux, qui brunit rapidement.

Le thé pur, dans les mêmes conditions, donne un précipité légèrement gris, d'argent métallique.

Quand on emploie le perchlorure de fer, au lieu de nitrate d'argent, si il y a du cachou, on a un précipité vert caractéristique.

Recherche des matières minérales.

Le *gypse* est décelé par les méthodes ordinaires, sur le résidu obtenu par l'agitation du thé avec de l'eau.

Sels de fer. — Le sulfate de fer est quelquefois ajouté pour donner une infusion plus colorée. On le recherche en traitant le thé par une solution diluée d'acide acétique froid.

Fer métallique. — Séparé de la poudre de thé par un aimant, se distingue de l'oxyde magnétique, que l'on rencontre aussi dans ce genre de fraude, par son action sur les sels de cuivre.

On trouve aussi du sable, de la brique pulvérisée, etc.

Recherche des feuilles de thé épuisées.

Cette recherche est assez délicate. Les méthodes chimiques employées sont toutes basées sur la composition centésimale moyenne des diverses espèces de thé, en particulier sur leur teneur en matières extractives solubles dans l'eau, en cendres et en théine.

Les chiffres les plus sûrs sont la quantité de matières solubles dans l'eau, qui, dans les expériences de l'auteur, a été déterminée par ébullition pendant une demi-heure, et la quantité de théine.

La quantité de matières extractives varie entre 25 et 50 pour 100 dans les thés purs séchés à l'air.

Dans la recherche de cette sorte de fraude, le chimiste doit aussi porter son attention sur l'aspect des feuilles, et voir s'il y en a beaucoup de brisées, si elles sont éraillées ou partiellement déroulées.

L'échantillon suspect est trempé dans l'eau et les feuilles amollies sont déroulées et examinées sur une plaque de verre.

Addition de feuilles étrangères.

L'addition de feuilles étrangères se décèle toujours par le microscope.

Les feuilles de thé sont absolument caractéristiques par leurs dentelures et leurs stomates. Les nervures se recourbent avant d'atteindre le bord de la feuille et chacune s'incurvant, forme une boucle avec sa voisine.

Les feuilles de thé contiennent des cellules pierreuses, qui manquent complètement dans certaines feuilles : saule, prunellier, hêtre, maté, frêne, aubépine, framboisier.

D'après le docteur Taylor, les feuilles du *Camellia Japonica* contiennent des cellules pierreuses.

Selon Blyth, chaque partie de la plante, même les petits poils, contiennent de la théine. Il emploie la méthode suivante, dans l'examen, pour théine, d'un fragment de feuille.

Mode opératoire. — Le fragment est bouilli, pendant une mi-

nute, avec très peu d'eau, dans un verre de montre ; on ajoute un volume égal de magnésie calcinée et le tout est chauffé à ébullition et rapidement évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une goutte d'assez fort volume. Cette goutte est mise dans une capsule à sublimer; on chauffe; s'il ne se produit aucun sublimé cristallin, le fragment en question n'est pas celui d'une feuille de thé. D'un autre côté, si l'on a un sublimé de théine, ce peut être du thé ou une des plantes de la tribu des *Camellia* qui fournissent de même cet alcaloïde.

Les cendres des feuilles suspectes sont examinées pour manganèse et potassium, ces deux corps étant toujours présents dans les feuilles de thé.

Une faible proportion de cendres solubles est un indice de feuilles étrangères.

Recherche des résidus de thé.

Le *Lie tea* ou résidu de thé, est une imitation de thé, contenant des fragments ou de la poussière de thé pur, des feuilles étrangères et des matières minérales, réunis par le moyen d'une solution d'amidon et colorés par un des moyens indiqués plus haut. Les thés *Imperial* et *Gunpowder* sont sujets à cette forme de falsification.

Pour déceler cette falsification, on traite l'échantillon suspect par de l'eau bouillante, qui laisse un résidu de débris de feuilles et de poussières. P. T.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie des parfums et fabrication des essences, extraits d'odeurs, eaux aromatiques, pommades, etc., par S. Piesse, chimiste-parfumeur à Londres. *Édition française*, par F. Chardin-Hadancourt, H. Massignon et G. Halphen, 1896. 1 vol. in-16 cartonné de 397 pages, avec 78 figures. (J.-B. Baillière, éditeur). *Prix : 4 francs.*

Le livre de Piesse, œuvre d'un praticien éclairé, est devenu en quelque sorte classique ; aussi, plusieurs éditions s'en sont-elles succédé avec rapidité. La nouvelle édition qui paraît aujourd'hui a été entièrement refondue; l'ordre des matières a été remanié et le texte de la partie chimique et industrielle écrit à nouveau.

Ce volume est spécialement consacré à la *nature, à la composition chimique des parfums et à leur fabrication industrielle.*

Le premier chapitre est consacré à l'étude *de l'origine et de la nature des parfums.*

L'extraction des parfums fait l'objet du deuxième chapitre : les procédés par expression, par distillation, par macération, par enfleurage, par la méthode pneumatique et par dissolution, sont successivement passés en revue.

Le troisième chapitre est consacré aux *essences, à leurs propriétés et caractères généraux, à leur analyse chimique* et à *leurs falsifications.*

Le quatrième chapitre, le plus étendu de l'ouvrage, est consacré aux *propriétés et caractères particuliers à chaque essence.*

Le cinquième chapitre étudie les *applications de la chimie organique* à la parfumerie, pour la production des *essences artificielles.*

Les chapitres suivants sont un recueil de formules et recettes pour la fabrication des *extraits d'odeurs, bouquets et eaux composées, émulsions, pâtes, eaux et teintures pour cheveux, épilatoires, pommades et huiles parfumées, dentifrices, rouges et poudres absorbantes, poudres à sachets, parfums à brûler, vinaigres et sels.*

Un dernier chapitre traite des *substances employées en parfumerie :* alcool, acide acétique, ammoniaque, glycérine, vaseline, corps gras, couleurs. X. R.

NOUVELLES ET RENSEIGNEMENTS

Le Congrès de chimie appliquée de Paris (*Suite et fin*).

Section XI. — Eaux résiduaires.

La section mixte des eaux résiduaires a été créée après l'organisation définitive du Congrès, pour donner satisfaction à de nombreuses demandes d'industriels, qui se trouvent aux prises avec les exigences des diverses administrations publiques, et pour lesquels l'épuration des eaux résiduaires et leur déversement dans les cours d'eau ont une importance capitale.

Constituée avec M. le Dr Ogier, président ; MM. Livache et Jules Bazin, vice-présidents ; M. de Grobert, secrétaire ; M. Donard, secrétaire adjoint, elle a tenu trois séances.

Elle a entendu différentes communications sur divers procédés d'épuration : MM. Liesse et Courtonne, sur le procédé Honatson ; Chevalet, sur un procédé de son invention, consistant à oxyder les matières organiques de l'eau, par aération, dans une colonne à plateaux de construction spéciale ; Buisine, sur l'épuration par la chaux et le sulfate ferrique, telle qu'elle a été employée sur les eaux de l'Espierre, à l'usine de Grimonpont ; Vivien, sur l'épuration par la chaux et le perchlorure de fer ; de Grobert, sur un procédé de son invention, basé sur l'action du permanganate de potasse et d'autres agents oxydants, complétant le rôle de ce réactif.

Sur le procédé Liesenberg, l'irrigation, etc., par MM. Derome, Vivien, Nativelle, etc.

L'épuration par le sol a été reconnue, comme au Congrès de Bruxelles, le procédé le plus recommandable, et la Section demande que les pouvoirs publics prennent les mesures administratives capables de la favoriser, chaque fois qu'elle peut être appliquée, en facilitant le passage des eaux résiduaires sur ou sous les routes, canaux, fonds intermédiaires, etc. Mais il résulte aussi des différentes communications faites et des discussions, qu'on peut arriver, par des procédés chimiques, à épu-

rer suffisamment les eaux résiduaires pour que leur déversement dans les rivières, canaux, ruisseaux, soit sans inconvénients.

Le *criterium* de l'épuration a fait l'objet d'une discussion approfondie, à la suite de laquelle on a finalement décidé de conserver l'*épreuve au poisson*, comme étant la plus simple, la plus pratique, mais avec certaines modifications qui la rendent plus équitable et de nature à mieux sauvegarder les intérêts des industriels, sans nuire cependant aux droits des tiers.

La Section s'est ensuite montrée favorable au changement de la législation qui, en France, assimile au braconnier l'industriel qui déverse, presque toujours bien involontairement, ses eaux résiduaires dans un cours d'eau et le rend passible de la police correctionnelle.

La Section a voté les résolutions suivantes :

1° Parmi les divers procédés de purification des eaux industrielles, l'épuration par le sol est la plus recommandable, au moins pour certaines industries (en particulier les eaux de sucrerie et distillerie, qui ont été plus spécialement étudiées).

Pour les cas où il y a difficulté à trouver des terrains d'épandage, la loi de 1845, qui autorise le passage des eaux sur les fonds intermédiaires, permet de pratiquer l'irrigation à des distances assez grandes des usines et facilite le choix des terrains. La Section émet le vœu que l'Administration facilite dans la plus large mesure le passage sur les routes et chemins et le rende le moins onéreux possible.

2° Dans les cas où l'épuration par l'épandage est impossible, on peut arriver, par des procédés chimiques, à épurer suffisamment les eaux résiduaires, pour que leur déversement dans les cours d'eau soit sans inconvénients. Certains de ces procédés, grâce aux offres qui ont été faites, seront appliqués sur une assez grande échelle d'ici au prochain Congrès, de sorte que l'on pourra avoir des données définitives sur leur prix de revient.

3° Au point de vue du critérium de l'épuration, la Section se prononce pour le maintien de l'épreuve dite *au poisson*.

Elle demande que les conditions de cette épreuve soient ainsi modifiées : l'essai sera fait comparativement, dans des conditions identiques, sur l'eau de rivière prise en amont, d'une part; et, d'autre part, sur un mélange de l'eau résiduaire avec une eau potable ordinaire, ce mélange étant fait dans le même rapport que celui qui existe entre le débit de l'émissaire et celui du cours d'eau. L'expérience pourra être faite contradictoirement par l'industriel mis en cause, ou ses représentants.

4° Le contrôle de l'épuration par d'autres procédés, tels que le dosage des matières organiques, paraît offrir des difficultés de nature à en rendre l'application impraticable.

La Section admet que :

a. La température de l'eau rejetée, au moment de son admission dans le cours d'eau récepteur, ne devra pas dépasser 35 degrés.

b. La réaction de l'eau rejetée sera sensiblement neutre.

c. Le mélange de cette eau avec celle du cours d'eau, dans les proportions des débits respectifs de l'émissaire et du cours d'eau récepteur,

doit présenter le même aspect physique (limpidité, couleur) que l'eau du cours d'eau lui-même.

d. Le déversement de l'eau résiduaire ne doit pas produire d'envasement dans le cours d'eau.

e. L'aération énergique des eaux à rejeter est une mesure à recommander sérieusement ; il y a lieu de mettre à l'étude les appareils ou les procédés qui rendraient cette aération aussi peu dispendieuse que possible.

f. Les industriels sont invités à appliquer, autant que possible, les moyens qui peuvent leur permettre de réduire au *minimum* le volume d'eau résiduaire rejetée.

Souscription Lavoisier. — M. Schlumberger, secrétaire général du Syndicat des chimistes et essayeurs de France, qui s'était assigné la pénible tâche de solliciter les souscriptions d'un assez grand nombre de chimistes, même en dehors des membres du Syndicat, dans le but de recueillir des sommes destinées à contribuer aux frais de l'érection d'une statue en l'honneur de Lavoisier, nous a fait savoir qu'il avait encaissé 398 souscriptions, dont le montant s'élève à 4,124 francs ; cette somme a été versée en plusieurs fois à M. Gauthier-Villars, trésorier de la Commission nommée par l'Académie des sciences, sauf déduction d'une somme de 214 fr. 35, représentant les frais de correspondance et autres déboursés faits par M. Schlumberger. Nous félicitons notre honorable collègue du résultat auquel il n'est parvenu qu'au prix d'efforts multiples et persévérants.

Nous espérons être prochainement en mesure de publier la liste des 398 souscripteurs qui ont bien voulu répondre à l'appel que leur a adressé M. Schlumberger, avec le patronage du Syndicat des chimistes et essayeurs de France.

Réunion du Syndicat des chimistes. — Le Bureau et la Chambre syndicale du *Syndicat des chimistes et essayeurs de France* se réuniront le mercredi 9 décembre, à 8 heures 1/2 du soir, au lieu ordinaire de leurs séances. Nous espérons que nos collègues du *Syndicat* s'empresseront d'assister à cette réunion.

DEMANDES & OFFRES D'EMPLOI

Un **ingénieur-chimiste,** au courant de plusieurs industries chimiques, demande une situation. Excellentes références.

S'adresser à M. Rocques, 11, avenue Laumière.

Un **chimiste-essayeur diplômé,** ayant exercé aux colonies, demande un emploi à l'étranger.

S'adresser à MM. Morin frères, essayeurs de la Banque de France, 18, rue de Montmorency.

Un **chimiste,** possédant des connaissances bactériologiques, demande un emploi dans la métallurgie, dans les huileries, dans les savonneries ou dans les industries agricoles.

S'adresser à M. Ingé, 3, boulevard Saint-Germain, à Paris.

Le Gérant : C. CRINON.

8518. — Paris. Impr. Éd. Durvy, rue Dussoubs, 22.

TRAVAUX ORIGINAUX

Dosage de l'arsenic métalloïdique dans les pyrites ;

Par M. le docteur P. CARLES.

Prendre un échantillon moyen de la pyrite à analyser ; le pulvériser sans résidu et le passer au tamis de soie n° 120 ; prélever 1 gr. de la poudre obtenue ; l'introduire dans un tube à essai *étroit,* de 0 m. 012 à 0 m. 013, sur 0 m. 15 de long, et chauffer *lentement* et *progressivement* sur un bec Bunsen, à une température susceptible de ramollir le verre. En premier lieu, il s'échappe de l'eau, qu'on enlève avec un buvard ; puis, du soufre, suivi bientôt de sulfures arsenicaux, qui sont de moins en moins volatils et de couleur de plus en plus foncée ; enfin, l'arsenic métalloïdique couleur gris de fer.

A mesure que les sulfures jaunes et bruns se produisent, on les chasse au haut du tube, en les poursuivant, entre temps, avec la flamme et en inclinant le tube horizontalement. L'arsenic n'apparaît qu'au rouge sombre. On l'aperçoit nettement en interposant une lumière entre l'œil et le tube. On le distingue à sa couleur gris de fer, et il forme un anneau entre la flamme et les sulfures les plus lourds. Quand ceux-ci souillent les cristaux d'arsenic, l'anneau paraît graisseux. Pour le purifier, il n'y a qu'à promener un peu vivement l'anneau arsenical dans la flamme, et, au bout de quatre ou cinq lavages de ce genre, il existe dans le tube quatre zones *bien tranchées* : 1° en haut, le soufre et les sulfures jaunes légers ; 2° au milieu, les sulfures bruns et gras ; 3° un anneau *très net d'arsenic cristallisé pur ;* 4° un résidu noir. L'espace qui sépare les sulfures lourds de l'arsenic est de 3 centim. environ ; celui qui existe entre l'arsenic et le résidu est 1 1/2 à 2 centim. Aussi, lorsqu'on s'aperçoit que l'anneau arsenical reste constant, est-il facile, à l'aide d'une pointe de bois mouillée, de séparer le fond du tube rouge du reste. Si l'opération est bien faite, le résidu rouge, en arrivant à l'air, ne donne aucune odeur ; dans le cas contraire, il se dégage une vapeur alliacée dénonciatrice. Il ne reste plus qu'à porter le tube dans la balance, et à l'y rapporter après avoir volatilisé l'arsenic au Bunsen en veilleuse, mais en tenant, cette fois, l'anneau arsenical en haut et les sulfures en bas. La différence entre les deux pesées donne la proportion d'arsenic métalloïdique sublimable et pur par gramme de minerai.

L'opération dure de vingt-cinq à quarante minutes, dont quinze à trente minutes de chauffe. Elle est d'autant plus facile et plus rapide que la pyrite est plus arsenicale. Une addition de fer à la pyrite nous a toujours paru nuisible.

Voici des exemples de la fidélité de la méthode : un échan-

tillon A a donné : 13.5-14.5-15.00 ; un autre échantillon B : 14-15.5 ; un troisième échantillon C : 31.50-30.50-30.00.

Il est bien entendu que ce procédé ne tient pas compte de l'arsenic combiné, sulfuré ou autre.

REVUE DES PUBLICATIONS FRANÇAISES

Dosage de l'amidon dans les graines de céréales. — M. L. LINDET (*Bull. Soc. chim.*, novembre 1896, p. 1163).— L'auteur met en liberté l'amidon des graines de céréales en se basant sur ce que les globules d'amidon sont entourés d'un réseau compact de gluten, et il emploie une solution de pepsine chlorhydrique qui dissout celui-ci. De 40 à 50 degrés, température favorable à la digestion pepsique, la diastase des graines peut dissoudre une certaine quantité d'amidon ; d'autre part, une solution de pepsine renfermant 1 cc. 5 pour 100 d'HCl arrête l'action des diastases et ne saccharifie pas l'amidon cru, tout en restant suffisamment active pour digérer le gluten. Les grains (10 gr. environ) sont concassés, placés dans une fiole conique et recouverts d'une solution renfermant 1 cc. 5 pour 100 d'HCl et 2 pour 100 de pepsine (en paillettes), puis abandonnés douze ou vingt-quatre heures à la température de 40 à 50 degrés. Le contenu du vase est ensuite jeté sur une soie de bluterie (nº 80 à 100), que l'on replie sous forme de nouet ; on triture ensuite à plusieurs reprises dans une capsule pleine d'eau, jusqu'à ce que le nouet ne laisse plus échapper d'amidon. Les eaux amylacées sont réunies et additionnées d'aldéhyde formique ou de bichlorure de mercure, pour éviter l'action des amylobacter, et l'amidon est recueilli sur un filtre taré. On peut activer la filtration en ajoutant dans le filtre une quantité pesée de pierre ponce lavée et calcinée ; le filtre est ensuite desséché à 50 degrés, puis à 105 degrés. Ce procédé donne de bons résultats et a permis de doser exactement l'amidon dans des malts d'orge qui contiennent toujours une forte proportion de matières sucrées. X. R.

BIBLIOGRAPHIE

Étude sur les phosphates naturels, par M. H. Lasne. — 1 brochure de 90 pages. — Dans cette étude, présentée au Congrès de chimie de Paris de 1896, l'auteur traite en détail et avec une grande compétence les questions de l'origine, des gisements, de la composition et de l'extraction des phosphates naturels.

Le Gérant : C. CRINON.

8713. — Paris. Impr. Éd. Duruy, rue Dussoubs, 22.

TABLE DES MATIÈRES

De l'année 1896.

---

*

TABLE DES AUTEURS

8713. — Paris. Imp. Éd. Duruy, 22, rue Dussoubs.


UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063067059